

THÈSE

Présentée publiquement à
L'UNIVERSITÉ DU LITTORAL - CÔTE D'OPALE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN CHIMIE

par

Dima HAMMOUD

**Synthèses et caractérisations d'oxydes mixtes à base de cuivre,
zinc et aluminium issus de précurseurs de type hydrotalcite
Application pour la réaction de vaporeformage du biométhanol**

Soutenue le 09 Juin 2015 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Rapporteur	Pr. Béchara Taouk	Institut National des Sciences Appliquées, Rouen
Rapporteur	Pr. Madona Labaki	Université Libanaise, Faculté des Sciences, Fanar
Examineur	Pr. Antoine Aboukaïs	Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque
Examineur	Dr. Charles Tabet	Conseil National de la Recherche Scientifique, Liban
Encadrant	Dr. Cédric Gennequin	Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque
Directeur de thèse	Pr. Edmond Abi-Aad	Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque

**UCEIV, Unité de Chimie Environnementale et Interactions sur le Vivant, MREI 1
ULCO, Université du Littoral Côte d'Opale
145, Avenue Maurice Schuman, Dunkerque**

À ma mère

À mon Père

À ma sœur et mes frères

À toi, mon amour

Remerciements

*« Soyons reconnaissants aux personnes qui nous donnent du bonheur;
elles sont les charmants jardiniers par qui nos âmes sont fleuries. »*

Marcel Proust

*Ce travail a pu être accompli grâce au soutien des personnes qui ont manifesté un intérêt à l'égard de ma recherche et qui ont cru en moi et en mes compétences. Tout d'abord, je tiens à remercier Monsieur le Professeur **Dominique Courcot**, directeur de l'U.C.E.I.V, de m'avoir accueilli au sein de l'unité. Mes pensées à Monsieur le Professeur **Pirouz Shirali** qui m'a toujours encouragé à poursuivre mon rêve jusqu'à la fin.*

*Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur **Edmond Abi-Aad**, Professeur à l'Université du Littoral Côte d'Opale, qui fut pour moi un directeur de thèse attentif malgré ses nombreuses charges et responsabilités. Sa compréhensibilité, sa rigueur scientifique et sa clairvoyance m'ont beaucoup appris durant ce parcours. Je vous adresse toute ma reconnaissance pour votre patience, vos conseils avisés et pour la mise en valeur de mon travail. J'ai eu le privilège d'être votre élève.*

***Monsieur Cédric Gennequin**, Maître de Conférences à l'Université du Littoral Côte d'Opale, je tiens à te remercier infiniment pour avoir encadré mon travail de thèse durant toutes ces années. Malgré toutes les difficultés rencontrées dans les manipulations, les mises au point et les analyses, tu as tenu ta promesse de ne pas me laisser tomber. Nous avons valorisé nos résultats dans les plus importants congrès. Très humblement, je te remercie pour tes encouragements répétés, pour ta gentillesse et pour la confiance que tu m'as accordée durant les moments de doute.*

*Ma profonde gratitude s'adresse à Monsieur le Professeur **Antoine Aboukaïs**, pour sa générosité, son aide moral et sa richesse scientifique qui ne connaissent pas ni des limites ni de temps. Il m'a permis de clarifier mes pensées parfois embrouillées et d'orienter mes recherches. Merci d'avoir accepté de présider ce jury de thèse.*

*J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury : Madame **Madona Labaki**, Professeur à l'Université Libanaise, Monsieur **Béchara Taouk**, Directeur du laboratoire de sécurité des procédés chimiques (ROUEN) et Monsieur **Charles Tabet**, Vis président du CNRS-L, qui m'ont honoré par leurs présences. Je vous remercie pour vos commentaires qui ont permis d'améliorer cette mémoire de thèse.*

*Je pense particulièrement à Madame **Elena Jilinskaya**, Ingénieur d'Etudes à l'U.C.E.I.V, pour son aide précieux dans les mesures et les analyses RPE. Je voudrais exprimer particulièrement toute mon amitié à Madame **Lucette Tidahy**, Ingénieur d'Etudes à l'U.C.E.I.V, et Monsieur **Fred Ledoux**, Maître de Conférences à l'Université du Littoral Côte d'Opale, qui m'ont assuré l'ambiance pour rester motivée, le cœur léger et l'esprit tranquille durant mon séjour en France. Un grand merci pour Monsieur **Stéphane Siffert**, Professeur à*

*l'Université du Littoral Côte d'Opale, pour son aide scientifique et moral. Je tiens à remercier Madame **Lucie Courcot** pour les analyses de MEB et toute l'équipe du C.C.M : Monsieur **CAZIER Fabrice, Agnès, Dorothee et Paul** pour les expériences effectuées et pour vos propositions dans le travail.*

*Mention spéciale à tous mes collègues et ami(e)s qui m'ont aidé à surmonter les passages dans le vide et les périodes difficiles : **Sara, Doris, Sihem, Olfa, Mina, Mireille, Raya, Jihane, Sohayb, Alekhandro, Chloé, Sami, Mira Skaf, Mohamed, Iman, Layal**. Je garderai un bon souvenir des moments qu'on a pu passer ensemble. Je vous souhaite tous beaucoup de succès autant sur le plan professionnel que sur le plan personnel.*

*Mes plus profonds remerciements s'adressent à mes chers parents. Sans votre soutien, je n'aurais jamais pris la décision de voyager si loin et de continuer mes études de doctorat. Je voulais vous remercier, d'avoir fait de moi ce que je suis aujourd'hui et des valeurs que vous avez si bien su m'inculquer, la gentillesse, le respect, le dévouement et la forte volonté. Je vous dois cette thèse : **maman**, je veux dire que je t'aime le plus au monde. Un seul regard de tes yeux clairs me suffit toujours pour reprendre la force et lutter contre les obstacles. Tu étais et tu resteras toujours mon ange gardien qui ne me laisse jamais. Pardonne-moi pour tous les jours que j'ai passé loin de toi. **Papa**, tu m'as toujours dit que la patience est la clé de succès, je sais que tu m'aimes, du plus profond de ton coeur et cet amour est tellement réciproque, tu m'a tellement donné aussi que je n'ai pas assez de mots pour t'exprimer, tout d'abord ma reconnaissance et ma plus profonde tendresse.*

*Je remercie en particulier ma sœur **Hanadi** et sa famille, mon frère **Firas** et sa famille, et mon frère **Chadi** pour être toujours présents à côté de moi. Vos mots d'encouragement restent toujours gravés dans ma mémoire et mon coeur. Merci pour m'avoir soutenu dans mes décisions, pour me partager vos moments de joie qui m'ont poussé toujours vers l'avant.*

*Plus personnellement, je remercie profondément mon partenaire et mon fiancé, **Mojtaba Mortada**, pour tout ce qu'il m'a offert pendant ces années d'études. Merci pour ton écoute, ton aide et ton grand amour incontestable. Malgré les distances qui nous ont séparées, tu étais le remède de mes douleurs, l'arc-en-ciel pour mes jours de pluie et le sourire dans mes pensées. Avec toi, j'ai volé sur les ailes de mon rêve avec un cœur plein de respect et de confiance. Rien ne peut pas exprimer mon amour et ma gratitude, une nouvelle vie nous attend.*

Je souhaite faire part de ma profonde reconnaissance au Conseil National de Recherche Scientifique (CNRS-L). Grâce à votre financement, je vais pouvoir faire aboutir un projet qui me tient à cœur.

Je remercie enfin toutes les personnes intéressées par mon travail, en espérant qu'elles puissent trouver dans mon rapport des explications utiles pour leurs propres travaux.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
------------------------------	----------

CHAPITRE 1 : Étude bibliographique

I.1 Sources d'énergie épuisables et conséquences	10
I.2 Piles à combustible et leurs intérêts	12
I.3 L'hydrogène	14
I.4 La biomasse et son intérêt	16
I.5 Vaporeformage	24
I.6 Les catalyseurs utilisés dans le vaporeformage du méthanol	32
I.7 Choix de la voie hydrotalcite:	40
Bibliographie du chapitre 1	50

CHAPITRE 2 : Étude des catalyseurs massiques $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$

PARTIE I : Synthèse des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés et calcinés	65
PARTIE II: Étude des solides séchés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT par les méthodes physico-chimiques	66
PARTIE III : Test catalytique de vaporeformage du biométhanol	114
Bibliographie du chapitre 2	156

CHAPITRE 3: Etude des catalyseurs imprégnés x% Cu/Zn-Al

PARTIE I : Caractérisation physico-chimiques des solides	170
PARTIE II : Étude catalytique des solides x% Cu/Zn-Al calcinés vis-à-vis de vaporeformage du bio-méthanol	215
PARTIE III : Comparaison entre les catalyseurs massiques et supportés	232
Bibliographie du chapitre 3	233
Conclusion générale et perspectives	237
Annexes	240

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La pollution d'air, le réchauffement climatique et le développement industriel effréné de certains pays sont devenus des problèmes dangereux qui affectent l'environnement et endommagent la santé. Des émissions gazeuses comme le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et l'oxyde nitreux contribuent à l'augmentation de l'effet serre et par conséquent au réchauffement climatique. Dans les zones urbaines, le secteur de transport est considéré comme source principale de ce réchauffement dont l'énergie est principalement obtenue à partir de combustibles fossiles.

En vue de la raréfaction inéluctable du pétrole et de la politique de développement durable, de nombreux efforts sont entrepris pour tenter de trouver de nouvelles sources d'énergie plus propres afin d'être utilisées dans des procédés industriels et de transport. Dans cette optique, les piles à combustibles alimentées par de l'hydrogène suscitent un vif intérêt, que ce soit pour la cogénération (pour les secteurs du résidentiel et de l'industrie) ou pour la voiture électrique. Le type le plus fructueux des piles à combustible utilisé pour des applications dans des automobiles est celui à électrolyte polymère (PEFC).

Parmi les avantages qui distinguent l'utilisation de l'hydrogène comme combustible par rapport aux combustibles fossiles, nous avons noté une meilleure efficacité énergétique, un bruit faible et une absence de la formation de particules de suie qui peuvent affecter la santé humaine car la combustion de l'hydrogène avec l'oxygène ne produit que de l'eau. L'hydrogène pourrait être la clef de l'utilisation des énergies renouvelables en permettant le stockage de cette énergie sous une forme chimique pour une utilisation ultérieure et fait donc de celui-ci un vecteur énergétique à part entière.

Cependant, l'absence d'une infrastructure de ravitaillement en hydrogène, combiné à la complexité de sa manipulation et à son stockage, montrent les inconvénients de l'application de l'hydrogène pur à bord d'un véhicule. La production d'hydrogène « in situ » par reformage permet de résoudre ces problèmes. Le reformage est un procédé pétrochimique de transformation des hydrocarbures (gaz naturel ou naphtas) ou des composés hydrogénés ainsi que les alcools (méthanol, éthanol...) par la vapeur d'eau. En particulier le biométhanol est un combustible de choix puisqu'il représente une agro-ressource pouvant être produite par transformation de la biomasse, ce qui en fait une source d'énergie renouvelable. De plus, ses moyens de transport, de stockage et de distribution sont relativement simples.

Le vaporeformage du biométhanol peut être réalisé, à températures modérées, en utilisant un catalyseur approprié. Cependant, le problème majeur associé à cette réaction est le dépôt rapide de carbone sur le catalyseur. Ainsi, il serait fortement désirable de développer des nouveaux catalyseurs performants pour ces réactions de vaporeformage de manière à obtenir une faible production de CO avec une bonne résistance à l'accumulation de coke et une stabilité à long terme.

En se basant sur la littérature, les systèmes les plus utilisés dans le vaporeformage du méthanol sont des catalyseurs à base de cuivre, zinc et aluminium. Cependant, la nature des sites actifs, le degré d'oxydation du cuivre, le rôle de l'oxyde de zinc et le mécanisme réactionnel restent des problématiques qui ne sont pas encore totalement éclaircies pour les

chercheurs dans ce domaine. Les performances des catalyseurs dépendent énormément de leur mode d'élaboration qui conditionne à la fois le degré de dispersion des agents actifs du catalyseur, mais aussi sa forme et sa porosité et, par conséquent, son activité catalytique. Dans le cas de catalyseurs dits massiques, préparés par précipitation, ces propriétés dépendent largement des conditions expérimentales de synthèse (pH, T° , vitesse de précipitation ...). Pour les catalyseurs dits supportés, le support apporte au catalyseur sa morphologie, sa texture et sa résistance mécanique. D'ailleurs, le choix d'un support est souvent basé sur un certain nombre de propriétés nécessaires parmi lesquelles nous trouvons :

- la neutralité chimique,
- de bonnes propriétés mécaniques : résistance à l'attrition, dureté,....
- la stabilité dans les conditions de la réaction,
- une grande aire spécifique,
- une porosité convenable (taille moyenne des pores),
- un faible coût.

La technique la plus fréquente de préparation des catalyseurs massiques de type oxyde met en œuvre la précipitation d'un hydroxyde. Toutefois, l'emploi d'hydrotalcites ou argiles anioniques pour la synthèse d'oxydes mixtes est très intéressant pour des applications en catalyse hétérogène. En effet, la calcination de ces argiles conduit généralement à un mélange d'un oxyde de métal divalent ($M^{(II)}O$) et d'un spinelle ($M^{(II)}M^{(+III)}O_4$) ayant des propriétés intéressantes en catalyse hétérogène telles que le non-respect de la stœchiométrie, une stabilité thermique importante, une aire spécifique élevée et une bonne homogénéité des différents oxydes de métaux.

L'objectif de notre travail est d'étudier la réaction de vaporeformage du biométhanol en présence de différents solides afin de trouver un catalyseur actif, sélectif et stable pour la production d'hydrogène. Les catalyseurs utilisés sont à base de cuivre, de zinc et d'aluminium. Dans ce travail, la synthèse des solides a été réalisée par voie hydrotalcite en utilisant les propriétés physicochimiques de l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot nH_2O$. La substitution partielle ou totale des ions Mg^{2+} de l'hydrotalcite classique par des ions Cu^{2+} et ou Zn^{2+} permet d'obtenir, après calcination, plusieurs catalyseurs massiques de types $Cu_xZn_yAl_2O_z$. De plus, la synthèse de catalyseurs supportés à base de cuivre supporté sur l'hydrotalcite Zn-Al calcinée à différentes températures a également été réalisée.

Le présent manuscrit s'organise comme suit :

Le chapitre I de ce mémoire proposera en première partie une revue bibliographique développant le contexte énergétique, les solutions et les principaux catalyseurs utilisés dans le vaporeformage du biométhanol. Une seconde partie est consacrée à la structure et les propriétés générales des hydrotalcites.

Le chapitre 2 abordera la méthode de synthèse, la caractérisation des solides massiques par les différentes techniques physico-chimiques (développées en annexe) ainsi que leurs

comportements catalytiques dans la réaction étudiée. Dans ce chapitre, un suivi des sous-produits intermédiaires issus de la réaction en présence du meilleur catalyseur et une proposition d'un mécanisme réactionnel seront également discutés.

Le chapitre 3 portera sur la synthèse, la caractérisation des catalyseurs supportés et l'évaluation de leurs activités catalytiques dans le vaporeformage du méthanol. Pour ces synthèses, nous utiliserons la propriété de reconstruction ("effet mémoire") en phase aqueuse des hydrotalcites calcinées. De plus, une comparaison entre les catalyseurs massiques et les catalyseurs supportés sera présentée. La caractérisation de ces solides après test sera également effectuée afin de mieux comprendre les phénomènes impliqués dans cette réaction. Enfin, ce travail se terminera par une conclusion générale regroupant les principaux résultats et les perspectives.

CHAPITRE 1: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Sommaire du chapitre 1

I.1. Sources d'énergie épuisables et conséquences	10
I.2 Piles à combustible et leurs intérêts	12
I.3 L'hydrogène	14
I.4 La biomasse et son intérêt	16
I.4.1 Le choix du bio-méthanol en tant que « biocarburant »	20
I.4.2 La production d'hydrogène à partir du méthanol	23
I.5 Vaporeformage	24
I.5.1 Définition	24
I.5.2 Vaporeformage du méthanol	26
I.5.2.a Thermodynamique	26
I.5.2.b Mécanisme	30
I.5.2.b.1 Décomposition du méthanol puis réaction de gaz à l'eau (WGS)	30
I.5.2.b.2 Pas de formation de CO au cours de la réaction	30
I.5.2.b.3 Le vaporeformage puis la décomposition du méthanol	31
I.5.2.b.4 Le vaporeformage du méthanol puis la réaction inverse de gaz à l'eau (WGSR)	32
I.5.2.b.5 Le vaporeformage du méthanol, la décomposition du méthanol et la réaction de gaz à l'eau	32
I.6 Les catalyseurs utilisés dans le vaporeformage du méthanol	32
I.6.1 Définition d'un catalyseur	32
I.6.2 Propriétés d'un catalyseur de vaporeformage du méthanol	33
I.6.3 Catalyseurs utilisés dans le vaporeformage du méthanol	34
I.6.3.a Méthode de préparation, dispersion du métal, surface spécifique et activité catalytique	34
I.6.3.b Addition d'agents promoteurs	37

I.6.3.c Propriétés microstructurales	37
I.6.3.d Synergie Cu-Zn et sites actifs	38
I.6.3.e Catalyseurs du groupe 8-10	39
I.7 Choix de la voie hydrotalcite	40
I.7.1 La définition d'un hydroxyde double lamellaire (HDL)	40
I.7.1.1 La structure	40
I.7.1.2 La nature des cations M^{II} et M^{III}	41
I.7.1.3 La valeur de x	42
I.7.1.4 La nature de l'espace interfeuille	43
I.7.1.5 La valeur de y des molécules d'eau	45
I.7.2 Propriétés des HDL et des oxydes obtenus après calcination des HDL	45
I.7.3 Méthodes de synthèse	46
I.7.3.1 Co-précipitation à pH constant	47
I.7.3.2 Échange anionique	47
I.7.3.3 Reconstruction	48
I.7.4 Applications	49
I.7.4.1 En Catalyse	49
I.7.4.2 En médecine	49
Bibliographie du chapitre 1	50

Listes des Tableaux et Figures du Chapitre 1

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Consommation mondiale et répartition des sources d'énergie primaire (exprimée en milliards de tep)

Tableau I-2 : Réserves d'énergies primaires fossiles

Tableau I-3 : Les différents types de piles à combustibles

Tableau I-4 : Influence de la méthode de préparation sur la performance des différents catalyseurs Cu-Zn dans la réaction du vaporeformage du méthanol (X : conversion, y : fraction molaire et S : sélectivité) [Sá et al, (2010)]

Tableau I-5 : Rayons atomiques de certains cations rentrant dans la synthèse des HDL

Tableau I-6 : Nature des cations et des phases observées dans la préparation des $\text{CuM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{CO}_3\text{-HTlc}$ (M : Malachite $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, R : Rosasite $(\text{Cu,Zn})_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, Au : Aurichalcite) [Cavani et al., (1991)]

Tableau I-7 : Nature des phases observées dans la préparation des $\text{CuZnAlCO}_3\text{-HTlc}$ [Cavani et al., (1991)]

Tableau I-8 : valeurs expérimentales et théoriques du paramètre "c" des Zn-Al-A⁻ HDL

Liste des Figures

Figure I-1 : Schéma de principe d'une pile à combustible hydrogène/oxygène à membrane polymère acide (type PEMFC)

Figure I-2 : Schéma de répartition des besoins de l'industrie européenne en hydrogène [Debiais, l'hydrogène (2001), b]

Figure I-3 : Filière thermochimique de thermolyse et gazéification

Figure I-4 : Procédés de production du bio-méthanol à partir des différentes sources du carbone

Figure I-5 : Réactions mises en jeu lors du reformage autotherme

Figure I-6 : Evolution de $\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ de la réaction de vaporeformage du méthanol en fonction de la température

Figure I-7 : Les conversions théoriques du méthanol calculées en fonction de la température à $S/C = 1, 2$ et 3

Figure I-8 : Conversion à l'équilibre du méthanol dans le vaporeformage en fonction de la température et de S/C

Figure I-9 : Mécanisme réactionnel du vaporeformage du méthanol proposé sans formation du CO

Figure I-10 : Evolution de l'énergie potentielle d'un système réactionnel $A \rightarrow B$ non catalysé et catalysé

Figure I-11 : Représentation schématique de la structure double lamellaire

Figure I-12 : Représentation de l'orientation énergétique préférée des anions intercalés dans la structure hydrotalcite (A : Cl^- , F^- , OH^- et Br^- , B : CO_3^{2-} et C : NO_3^-)

Figure I-13 : Principales applications industrielles des HDL avant ou après décomposition thermique

I.1. Sources d'énergie épuisables et conséquences

Pour cadrer les réflexions sur la place que l'hydrogène pourrait être amené à prendre dans les prochaines décennies dans le domaine de l'énergie, nous voudrions succinctement rappeler la situation et les principales caractéristiques de cette industrie du XXI^e siècle. Dans un monde dominé par la compétition entre les nations ou les grands blocs économiques, les politiques énergétiques sont d'une importance vitale.

La production et la distribution des besoins de la planète en énergie présentent toutes les caractéristiques d'une industrie très lourde :

- Par le coût de la recherche et de la mise en exploitation des gisements fossiles,
- Par les infrastructures qu'elle demande : transport maritime, installations portuaires, plates-formes d'exploitation, pipelines....
- Par le coût des installations de transformations : raffineries, centrales électriques thermiques ou nucléaires.....
- Par le poids des réseaux de distribution (gaz, électricité, carburants....).

Les chiffres d'affaires sont énormes. La valeur des énergies primaires est de l'ordre de 2000 milliards d'euros par an sans compter la valeur ajoutée par les transformations et la distribution. L'industrie de l'énergie a de ce fait une très grande inertie et les modifications d'une politique énergétique demandent beaucoup de temps et beaucoup d'argent. Ses inflexions ne peuvent être que lentes et progressives.

La consommation mondiale d'énergie primaire exprimée en tonnes d'équivalent pétrole (tep) se monte à l'orée du XXI^e siècle à 10 milliards de tep/an qui se répartissent entre les différentes sources (Tableau I-1). Une première remarque s'impose : pétrole, charbon et gaz naturel, trois combustibles fossiles, représentent aujourd'hui 90% de la demande en énergie primaire. Dans les 10% restants, nous trouvons l'énergie nucléaire pour environ 6%. Elle est encore essentiellement basée sur la fission de l'uranium 235 dont les ressources sont limitées et ne peut de ce fait être considérée comme une énergie renouvelable. Aujourd'hui, la consommation mondiale d'énergie primaire est donc pour 96% basée sur des sources non renouvelables. Seule l'électricité hydraulique (3%) et les quelques productions par les technologies en cours de développement (éolien, photovoltaïque, biomasse...) peuvent être considérées comme les énergies renouvelables.

Sous l'effet de l'accroissement de la population mondiale, des efforts des pays en voie de développement pour combler leur retard économique en plus du maintien d'une légère croissance de la demande énergétique dans les pays développés, la demande mondiale d'énergie primaire poursuit sa croissance et sa répartition géographique se modifie. La croissance très soutenue de 1960 à 1973 (de l'ordre de 5% par an) a été par la suite affectée par les chocs pétroliers et les variations de la conjoncture économique qui y ont été associées. Mais elle reste globalement nettement positive. Les experts tablent sur une croissance moyenne comprise entre

1 et 2% par an pour les prochaines décennies, ce qui conduit à prévoir le doublement de la demande mondiale dans les 4 ou 5 prochaines décennies.

Tableau I-1: Consommation mondiale et répartition des sources d'énergie primaire (exprimée en milliards de tep)

Consommation mondiale d'énergie primaire	Milliards de tep 10	Pourcentage 100%
Pétrole	4,0	40%
Charbon	2,7	27%
Gaz naturel	2,3	23%
Autres sources primaires (nucléaire, hydraulique et autres énergies renouvelables)	1,0	10%

D'autre part, nous arrivons à un nombre d'années qui caractérise la durée des réserves fossiles. Le Tableau I-2 résume la situation en ce qui concerne les hydrocarbures et le charbon.

Tableau I-2 : Réserves d'énergies primaires fossiles

	Réserves mondiales prouvées exprimées en milliards de tep (Gtep)	Consommation annuelle en 2000 (en Gtep)	Durée (au rythme de la consommation actuelle)	Remarques
Pétrole	env. 160	4,0	env. 40 ans	75% des réserves sont localisées dans les pays de l'OPEP
Gaz naturel	env. 135	2,3	env. 60 ans	
Charbon	env. 550	2,7	env. 200 ans	

La production d'énergie a des impacts notables sur l'environnement, l'augmentation de la teneur en CO₂ dans l'atmosphère constatée depuis plus d'un siècle et son accélération au cours des dernières décennies sont, sans nul doute, liées à l'activité humaine et en premier lieu à la production d'énergie. L'accroissement de « l'effet de serre » qui en résulte provoque une élévation de la température moyenne du globe.

Nous avons vu que nous nous attendions à un doublement de la demande dans les prochaines décennies. Il est clair que la simple poursuite des schémas et politiques énergétiques actuels conduit à une triple impasse sur le plan:

- du contrôle des émissions de CO₂ et des changements climatiques qu'elles induisent.
- de la pollution dans les agglomérations urbaines.
- de la disponibilité (et donc des prix) des combustibles fossiles et tout d'abord du pétrole, la première aujourd'hui des ressources énergétiques (40% du total).

Il faut s'en préoccuper dès maintenant car quelques dizaines d'années (représentant la durée des réserves) est un temps très court pour modifier profondément une industrie ayant la

lourdeur de l'énergie, pour développer les technologies et modifier les infrastructures permettant aux énergies renouvelables de s'introduire de façon substantielle dans le bilan global des sources énergétiques.

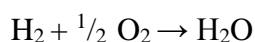
Dans ce contexte, à côté du vecteur énergétique fondamental que représente l'électricité, l'hydrogène prendra une place décisive dans les systèmes énergétiques de demain puisqu'il :

- est compatible avec toutes les autres sources d'énergie.
- est possible de le stocker et de le distribuer.

De plus, l'utilisation de l'hydrogène dans les piles à combustible limite très fortement les réactions secondaires (oxydation ou combustion) et les émissions de polluants (oxydes d'azote, hydrocarbures imbrûlés, particules, CO₂) sont quasi inexistantes **[Debiais, Quelques rappels concernant la situation mondiale dans le domaine de l'énergie, (2001), a]**.

I.2 Piles à combustible et leurs intérêts

Une pile à combustible (PAC) est un système électrochimique (convertisseur d'énergie) qui convertit directement l'énergie chimique d'une réaction d'oxydoréduction en énergie électrique. Dans le cas d'une pile hydrogène/oxygène, cette conversion, avec production simultanée d'électricité, d'eau et de chaleur, se réalise selon la réaction chimique globale universellement connue :



Elle fonctionne donc sur le mode inverse de l'électrolyse de l'eau. La réaction s'opère au sein d'une structure essentiellement composée de deux électrodes garnies de catalyseur (l'anode pour l'oxydation de l'hydrogène et la cathode pour la réduction de l'oxygène) et séparées par un électrolyte, matériau qui bloque le passage des électrons mais laisse circuler les ions (Figure I-1).

Les trois composants (anode, cathode, électrolyte) constituent la cellule électrochimique élémentaire. Pour obtenir une tension suffisante, il suffit d'empiler les éléments en série. Un matériau d'interconnexion (plaque bipolaire) permet l'assemblage des cellules entre elles. Il collecte les électrons provenant des électrodes mais aussi sépare les gaz comburant et combustibles.

Par rapport aux convertisseurs d'énergie classiques (moteurs à combustion interne, turbines), les piles à combustible présentent un certain nombre d'avantages : elles ne rejettent que de la vapeur d'eau en utilisant de l'hydrogène et de l'oxygène. La pile à combustible est donc une technologie propre, la réaction chimique se faisant à des températures plus basses que la combustion dans les moteurs ou les turbines à gaz. Si l'hydrogène utilisé est pur, les seuls rejets sont de l'eau et de la chaleur. Si un autre combustible est utilisé (gaz naturel, méthanol.....), les émissions de CO sont très faibles (inférieures à 10 ppm) et les émissions de CO₂ sont légèrement plus faibles que pour un moteur thermique. Ses rendements de conversion sont très élevés (le rendement électrique brut peut atteindre 50 % et le rendement global peut aller jusqu'à 80% en

cogénération) car ils ne sont pas soumis aux limitations de cycle de Carnot. Elles sont plus silencieuses car, à l'exception des pompes, il n'y a pas des pièces mobiles. Dans le principe, elles sont simples à utiliser car elles réalisent en une seule étape la conversion de l'énergie chimique en électrique alors que les filières classiques, telles que la production d'électricité par les centrales thermiques, présentent au moins trois étapes successives. En plus, elles peuvent utiliser différentes variétés de combustible.

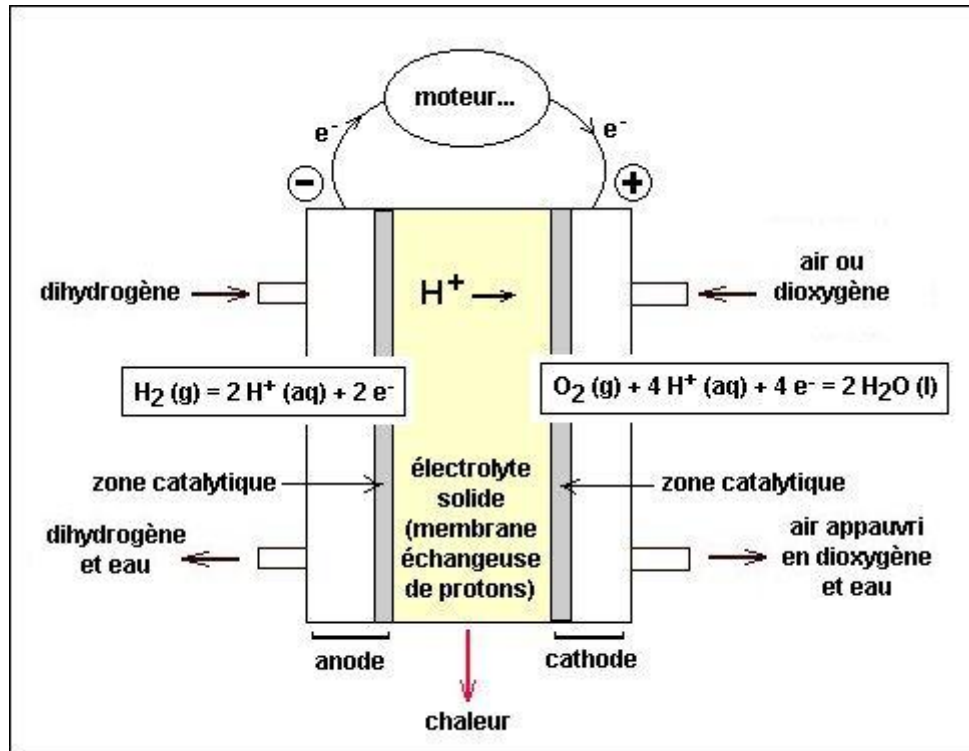


Figure I-1 : Schéma de principe d'une pile à combustible hydrogène/oxygène à membrane polymère acide (type PEMFC)

Les piles peuvent être classées selon de nombreux critères : température de fonctionnement, nature de l'électrolyte (solide ou liquide, acide, base...), charge de l'ion diffusant dans l'électrolyte. La classification communément adoptée et basée sur la nature de l'électrolyte et nous distinguons cinq types principaux de piles à combustible :

- à électrolyte alcalin (AFC : alkaline fuel cell),
- à électrolyte polymère solide (PEMFC : proton exchange membrane fuel cell),
- à acide phosphorique (PAFC : phosphoric acid fuel cell),
- à carbonate fondu (MCFC : molten carbonate fuel cell),
- à oxyde solide (SOFC : solid oxide fuel cell).

Les principales caractéristiques de ces piles sont regroupées dans Tableau I-3. Pour la plupart des piles fonctionnant à basse température, l'hydrogène est le combustible le plus utilisé car il est celui qui possède la plus grande réactivité. Notons qu'un type de pile relativement

nouveau (DMFC : direct methanol fuel cell), pile à combustible direct, fait également l'objet d'un certain nombre de recherches. En fait, cette pile s'apparente aux PEMFC de par son électrolyte et sa température. Sa particularité est qu'elle est alimentée en méthanol qui réagit directement à l'anode pour libérer les ions H^+ .

Tableau I-3 : Les différents types de piles à combustibles

Type de Pile	Température de fonctionnement (°C)	Electrolyte	Réaction	Domaine d'utilisation
AFC	60-90	Alcalin KOH (liquide)	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2} O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	Espace transports 1-100 KW
PEMFC	60-90	Polymère perfluoré $SO_3^- H^+$ (solide)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Portable, transports stationnaire 100 Mw- 1MW Cogénération
PAFC	160-220	Acide phosphorique PO_4H_3 (liquide)	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	Stationnaire 200 kW- 10 MW Cogénération
MCFC	620-660	Sel fondu Li_2CO_3/K_2CO_3 (liquide)	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $\frac{1}{2} O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	Stationnaire 500 kW- 10 MW Cogénération
SOFC	750-1000	Céramique ZrO_2/Y_2O_3 (solide)	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $\frac{1}{2} O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	Stationnaire, transport 1 kW- 10 MW Cogénération

Trois grands domaines dans lesquels il est promis un brillant avenir à la pile à combustible : l'alimentation d'appareils portables, la propulsion des véhicules et la génération stationnaire d'électricité [Alleau et Barbier, Journal officiel de l'actualité chimique, (2001)].

I.3 L'hydrogène

En effet, l'hydrogène est l'élément le plus répandu sur terre sous forme H_2O . Il est, de plus, réactif et largement valorisable. Son utilisation n'est pas nouvelle puisque depuis son identification par Gavendish en 1766 et la mise au point de sa préparation par Lavoisier et Meunier en 1784 [Raimbault, (1997)], il intervient dans de nombreux processus industriels [Pena et al., (1996)]. Parmi les plus importantes applications, la synthèse de l'ammoniac est la première consommatrice d'hydrogène au niveau mondial (261 milliards de m^3 par an en 2000) [les Cahiers du Clip, (1994)] (Figure I-2). L'hydrogène est également utilisé : au cours du raffinage du pétrole lors des étapes de désulfuration, d'hydrotraitement et d'hydrocraquage [Prins et al., (1989)], lors de la synthèse du méthanol [Hindermann et al., (1993)] ou encore pour la synthèse d'hydrocarbures par le procédé Fischer-Tropsch [Andersen, (1984)].

Contrairement aux sources primaires d'énergie, l'hydrogène doit être fabriqué avant d'être stocké et utilisé. Compte tenu de l'importance de ce réactif dans l'industrie chimique, de multiples voies de production d'hydrogène ont été développées.

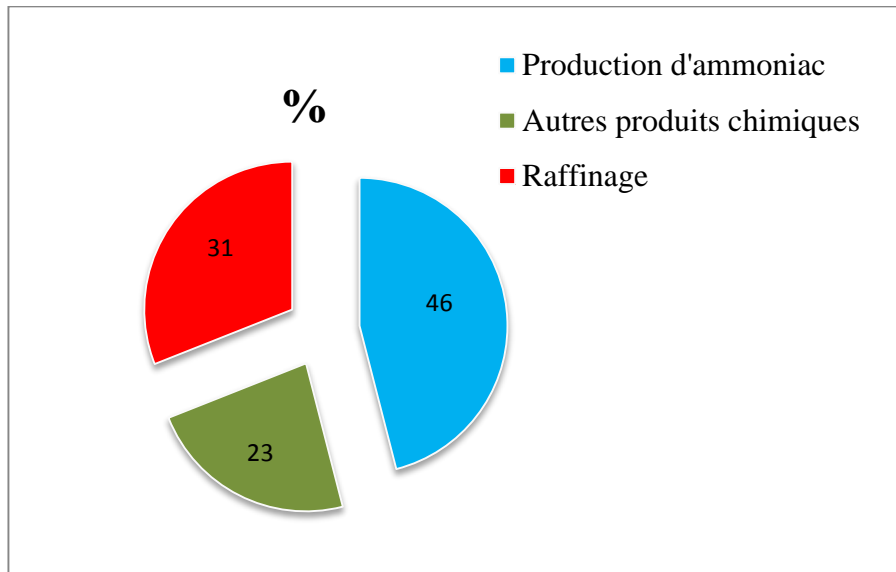


Figure I-2 : Schéma de répartition des besoins de l'industrie européenne en hydrogène [Debiais, l'hydrogène (2001), b]

Il peut s'agir des procédés thermiques, catalytiques, biologiques ou encore alternatifs, certaines sont déjà arrivées à maturité technologique et d'autres sont encore au stade du développement. De ce qui suit, différentes possibilités sont citées comme moyen de production in situ et en continu d'hydrogène.

À partir de l'eau :

- Décomposition thermochimique [O'keefe et al., (1980)]
- Photocatalyse [Karakitson et al., (1993)] [Armor, (1999)]
- Électrolyse [l'actualité chimique, (1995)]

À partir des combustibles fossiles :

- Décomposition thermique [Jamal et al., (1994)] [Matsumura et al., (2000)]
- Reformage catalytique et vapocraquage
- Craquage catalytique direct
- Oxydation partielle [Raimbault et al., (1997)]
- Reformage autotherme

À partir de la biomasse : gazéification, transformation biologique [CLEFS CEA, (2005)]

À partir du nucléaire

À partir de la Biologie [Hallenbeck et al., (2000)]

- l'emploi de bactéries possédant une fonction nitrogénase
- la biophotolyse directe et indirecte
- la photofermentation

Ces différentes possibilités varient en termes de complexité, de rendement, de pureté et de coût de l'hydrogène obtenu. Les techniques de vaporeformage et d'oxydation partielle correspondent à près de 95% de la production totale, seulement 2% d'hydrogène étant produits par électrolyse.

Une formation du gaz riche en H_2 et CO se produit lors d'utilisation de carburants fossiles. Mais une pile à combustible telle que la PEMFC est très sensible au CO d'où la nécessité d'éliminer le maximum de CO (< 10 ppm) afin d'obtenir un hydrogène assez pur. Pour pouvoir être utilisé dans les piles à combustibles, l'hydrogène doit être purifié. Parmi les méthodes de purification existantes :

- L'oxydation de CO par l'eau (Water gaz shift)
- La purification sur tamis moléculaire avec PSA (Pressure Swing Absorber)
- La purification par méthanisation
- La purification par membranes métalliques (Pd, Pd-Ag)
- L'oxydation préférentielle de CO (CO-PROX)

L'hydrogène est produit dans des unités centralisées, puis est utilisé sur site ou transporté sur route ou par pipeline. Certains procédés (reformage, électrolyse) ont fait l'objet de développement ces dernières années pour permettre des fabrications délocalisées en quantité et qualité suffisantes pour alimenter une flotte captive de véhicules à hydrogène (pile à combustible ou moteur thermique). Hors l'aspect réglementaire, la barrière principale à l'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique réside dans les contraintes physiques associées à la logistique de distribution et le coût élevé qui en résulte. De nos jours, il existe trois façons de transporter de l'hydrogène : gazeux par pipe, gazeux comprimé en semi-remorque, gazeux par bouteille ou liquide (transport cryogénique). C'est sous sa forme liquide que la densité énergétique par unité de volume est la plus élevée, mais la liquéfaction utilise environ 35% de l'énergie contenue [Dupont-Roc et al., (2001)].

I.4 La biomasse et son intérêt

Parmi les énergies renouvelables, la plus utilisée dans l'hexagone est l'hydroélectricité dont 90% du potentiel est déjà exploité pour produire, environ (et seulement), 6% des besoins. Aussi, beaucoup d'efforts sont déployés pour utiliser la force du vent dans les éoliennes, et pour

capter l'énergie solaire, soit sous forme de chaleur, soit sous forme d'électricité, par des cellules photovoltaïques. Ces solutions intéressantes présentent cependant des limites difficiles à franchir, au niveau de leur prix et capacité. De plus, ces formes d'énergie sont surtout adaptées à la production de la chaleur ou d'électricité de manière intermittente et aléatoire, et doivent être associées à des moyens de stockage et de régulation qui en accroissent notablement le prix [Claudet, (2001)].

La biomasse représente l'ensemble de la matière organique, qu'elle soit d'origine végétale ou animale. Elle peut être issue de forêts, milieux marins et aquatiques, haies, parcs et jardins, industries générant des co-produits, des déchets organiques ou des effluents d'élevage. Cette matière organique est la matière qui compose les êtres vivants et leurs résidus ayant pour particularité d'être toujours composée de carbone (du bois aux feuilles en passant par la paille, les déchets alimentaires, le fumier.....). En abrégé, une source d'énergie tirée de ce qui pousse et de ce qui vit et qui constitue une alternative particulièrement attrayante et un enjeu majeur pour l'avenir.

D'abord, cette source d'énergie ne risque pas de s'épuiser, comme c'est le cas des énergies fossiles (pétrole, charbon, gaz). En effet, quand la moindre goutte de pétrole met des millions d'années à se former dans le sous-sol, les arbres, eux, fabriquent 81 millions de mètres cubes de bois chaque année rien qu'en France.

Mais surtout, elle dégage très peu de gaz à effet de serre. Bien sûr, tout comme le charbon ou le pétrole, lorsque des éléments de la biomasse brûlent, cela dégage du dioxyde de carbone (CO_2), le principal gaz responsable du réchauffement planétaire. La différence, c'est que la biomasse ne fait pas qu'émettre du CO_2 , elle en stocke aussi en poussant. Les plantes sont en effet les plus efficaces des usines chimiques, dont les scientifiques rêvent de reproduire la machinerie parfaite depuis des décennies. Elles sont capables de transformer le dioxyde de carbone de l'air, la lumière du soleil et l'eau en énergie et en oxygène grâce à une réaction chimique : la photosynthèse. Ce mécanisme permet aux plantes de grandir, mais également participe au quotidien à lutter contre le réchauffement en fixant le carbone et en rendant l'air respirable grâce à la production d'oxygène (O_2). Par exemple, chaque tonne de bois poussée équivaut ainsi à 0,5 tonne de dioxyde de carbone fixé.

Ainsi, grâce à la photosynthèse, lorsque nous brûlons de la biomasse et tant que nous ne dépassons pas **son accroissement naturel**, la ressource est préservée. En effet, la combustion restitue la même quantité de dioxyde de carbone qui a été absorbée durant la croissance de la plante. Emission et absorption de CO_2 sont donc très proches dans le temps ce qui permet un bilan équilibré et **un impact sur l'environnement presque nul**. Ce qui n'est pas le cas pour les énergies fossiles car le carbone est relâché plusieurs centaines de millions d'années après son absorption.

Le bois constitue une part importante de la biomasse. En France, la récolte annuelle de bois est inférieure à la production biologique de la forêt (au plus, 60 % environ de ce qui pousse chaque année est récolté).

L'énergie de la biomasse peut être récupérée selon les quatre principales voies suivantes [Claudet, (2001)] :

- **La combustion (ou incinération)** qui produit, en brûlant des déchets, de la chaleur à un niveau de température limité, vers 650°C, par la présence dans les fumées de l'azote introduit avec l'air et de vapeurs acides ou de goudrons condensables qui donnent lieu à des phénomènes de corrosion. Si l'incinérateur est à cogénération, il est possible de produire, à partir des déchets, de la chaleur et/ou de l'électricité. Cette technique est intéressante d'un point de vue environnemental sous plusieurs angles :

- elle permet de tirer le meilleur parti du contenu énergétique des déchets en produisant de la chaleur susceptible d'alimenter un réseau de chaleur urbain et/ou d'être transformée en électricité ainsi que de diminuer fortement le volume des déchets (90% de réduction environ) et leur masse (70% environ).

- elle émet moins de gaz à effet de serre que le stockage, qui a inévitablement des fuites de méthane (CH_4) (puissant gaz à effet de serre) issu de la dégradation des déchets organiques sans oxygène.

- **La méthanisation** réalisée par fermentation anaérobie, c'est-à-dire la décomposition par action bactérienne en absence d'air de substances très humides comme les algues, les déjections animales ou les déchets ménagers, Cette réaction produit du biogaz, composé de méthane (CH_4) (entre 50% à 70%) et de gaz carbonique. Il suffit d'une combustion in situ pour produire de la chaleur et/ou de l'électricité. La méthanisation et l'utilisation du biogaz permettent à la fois de :

- réduire le volume de déchets.

- réduire les émissions de gaz à effet de serre en valorisant le méthane dégagé lors de la décomposition des déchets.

- **La fermentation alcoolique** est adaptée aux produits saccharifières (contenant du sucre), comme la betterave ou la canne à sucre, ou amylacés (comportant de l'amidon), telles les céréales. Ces matières premières de base sont utilisées pour fabriquer des carburants pour alimenter les véhicules, appelés biocarburants. Il existe deux techniques pour transformer des végétaux en carburants :

- les huiles de colza, de tournesol, de soja ou de palme peuvent être extraites et modifiées grâce à des réactions chimiques pour donner naissance à un produit, appelé biodiesel, que l'on incorpore au gazole.

- le sucre des betteraves, de la canne ou des céréales, permet de fabriquer un alcool appelé éthanol, que l'on incorpore à l'essence.

Le rendement global est largement pénalisé par la consommation d'énergie, associée partiellement à la culture des plantes et surtout, à l'opération de distillation, qui limite la production à environ 1,4 kWh pour 1kWh consommé.

- La transformation thermochimique**, qui conduit à la gazéification des substances organiques et végétales, convient particulièrement bien à la valorisation des produits lignocellulosiques comme le bois ou les pailles. C'est cette filière qui présente le plus fort potentiel énergétique pour la production de carburants avec un taux de 2,5 kWh produits pour 1 kWh consommé. Comme le montre la Figure I-3, le gaz obtenu après gazéification, mélange d'oxyde de carbone et d'hydrogène, peut être brûlé dans un moteur ou une turbine à gaz pour produire de l'énergie mécanique ou de l'électricité. Il peut aussi conduire à la synthèse d'hydrocarbures liquides, comme le méthanol, utilisables directement comme combustible ou comme vecteur d'énergie ou encore comme matière première de l'industrie chimique. Le gaz de la biomasse peut enfin être raffiné pour extraire l'hydrogène, qui deviendra par cette filière le combustible propre et renouvelable dont les futurs moteurs non polluants, en cours de développement, auront besoin.

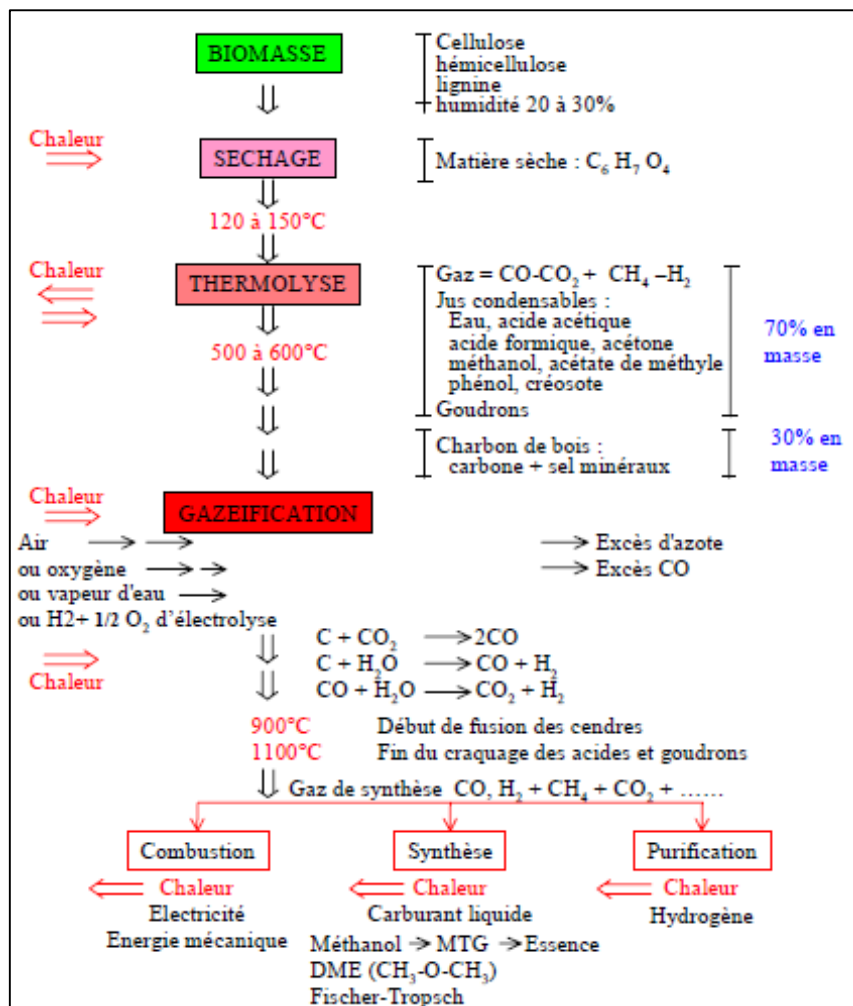


Figure I-3 : Filière thermochimique de thermolyse et gazéification.

I.4.1 Le choix du biométhanol en tant que « biocarburant »

Les biocarburants apportent une solution au problème environnemental actuel puisque, grâce à la photosynthèse, le gaz carbonique qu'ils émettent lors de leur combustion est absorbé par les plantes.

Le méthanol (CH_3OH), connu aussi comme alcool de bois, est un liquide léger, volatil, incolore, inflammable, toxique avec une odeur caractéristique, plus douce et sucrée que celle de l'éthanol. Il présente l'une de plus importantes et polyvalentes plateformes chimiques dans l'industrie. Il est produit à partir de combustibles fossiles, comme le gaz naturel, le charbon et les produits pétroliers (par exemple résidus lourds de raffinage, naphta). En 2010, environ 70% du méthanol a été utilisé dans l'industrie chimique et pétrochimique pour produire des composés, comme le formaldéhyde et l'acide acétique, le polyéthylène téréphtalate (PET) et le polyuréthane (PUR). En outre, le méthanol est converti en méthyl-ter-butyl-éther (MTBE) et tert-amyle-méthyl-éther (TAME) utilisés comme additifs anti-cogement, et il est utilisé en tant que solvant et anti-gel.

Plus récemment, le méthanol a également été utilisé pour la production de biodiesel à partir de graisses et des huiles. En plus, il est étudié comme un combustible propre de transport, soit directement mélangé avec des carburants classiques ou après sa conversion en diméthyle éther (DME). L'application du méthanol dans le secteur du transport est passée de 4% de la production globale en 2005 à 23% en 2010. La possibilité de conversion du méthanol en d'autres produits chimiques de base (éthylène, propylène) est en cours d'étude. Le procédé méthanol to olefi (MTO) est mis en œuvre en Chine.

La production mondiale du méthanol s'élève actuellement à environ 45000 millions de tonnes métriques par an. Les principaux producteurs sont la Chine, le Moyen- Orient, la Russie, Trinidad et Tobago. Environ 80% de la production du méthanol est fondée sur le gaz naturel tandis que le reste est basé sur le charbon (17%) et de petites quantités d'huile. Particulièrement en Chine, la production du méthanol à partir du charbon a augmenté rapidement avec ses applications comme carburant pour le transport et dans le procédé du MTO.

Au cours des dernières années, l'augmentation des prix du pétrole et du gaz naturel, ainsi que les préoccupations sur les émissions de gaz à effet de serre, ont suscité l'intérêt aux procédés alternatifs basés sur des sources renouvelables pour produire le méthanol. Ces procédés incluent la biomasse, les déchets et sous-produits provenant de divers secteurs, tels que le biogaz, les eaux usées, le traitement des déchets solides, la glycérine (glycérol) de la production de biodiesel et la liqueur noire de la pulpe et de l'industrie des papiers.

Le **bio-méthanol** produit à partir de sources renouvelables est chimiquement identique au méthanol produit de combustibles fossiles mais il implique des émissions plus basses de gaz à effet de serre. En outre, l'utilisation du bio-méthanol peut réduire la dépendance

des importations d'énergie fossile et stimuler les économies locales. Un aperçu simplifié des étapes impliquées dans la production du méthanol est donné dans la Figure I-4. En général, les voies utilisées pour la production du biométhanol montrent de fortes similitudes avec la production du méthanol à partir du charbon par gazéification avec deux notables exceptions : biométhanol à partir du biogaz (similaire au méthanol à partir du gaz naturel) et biométhanol à partir du CO₂. Les principales étapes dans l'industrie classique du méthanol sont résumées par : gazéification, épuration des gaz, reformage d'hydrocarbures, réaction de gaz à l'eau (water-gas shift), addition d'hydrogène et /ou élimination du CO₂, synthèse du méthanol et purification [Hamelinck et al., (2002)]. Si la biomasse était primaire, un pré-traitement de cette matière peut être nécessaire (par exemple, écaillage et séchage de la biomasse ligneuse ou purification). Ensuite, ces matières premières sont gazéifiées en gaz de synthèse (syngas), constitué du monoxyde de carbone (CO), d'hydrogène (H₂), ainsi que du dioxyde de carbone (CO₂), de l'eau (H₂O) et d'autres hydrocarbures. L'utilisation d'une quantité limitée d'oxygène pendant le chauffage de la matière première (supérieure à 700°C) améliore la formation du CO et d'H₂ en réduisant les quantités indésirables du CO₂ et de H₂O. Toutefois, si l'air est utilisé en tant que source d'oxygène, des gaz inertes (azote) augmentent le flux de gaz par le gazéificateur et les équipements en aval, ce qui nécessite des investissements plus coûteux. D'autre part, l'utilisation de l'oxygène pur est plutôt coûteuse. D'où la nécessité de trouver un compromis entre la pureté de l'oxygène et les coûts d'équipement.

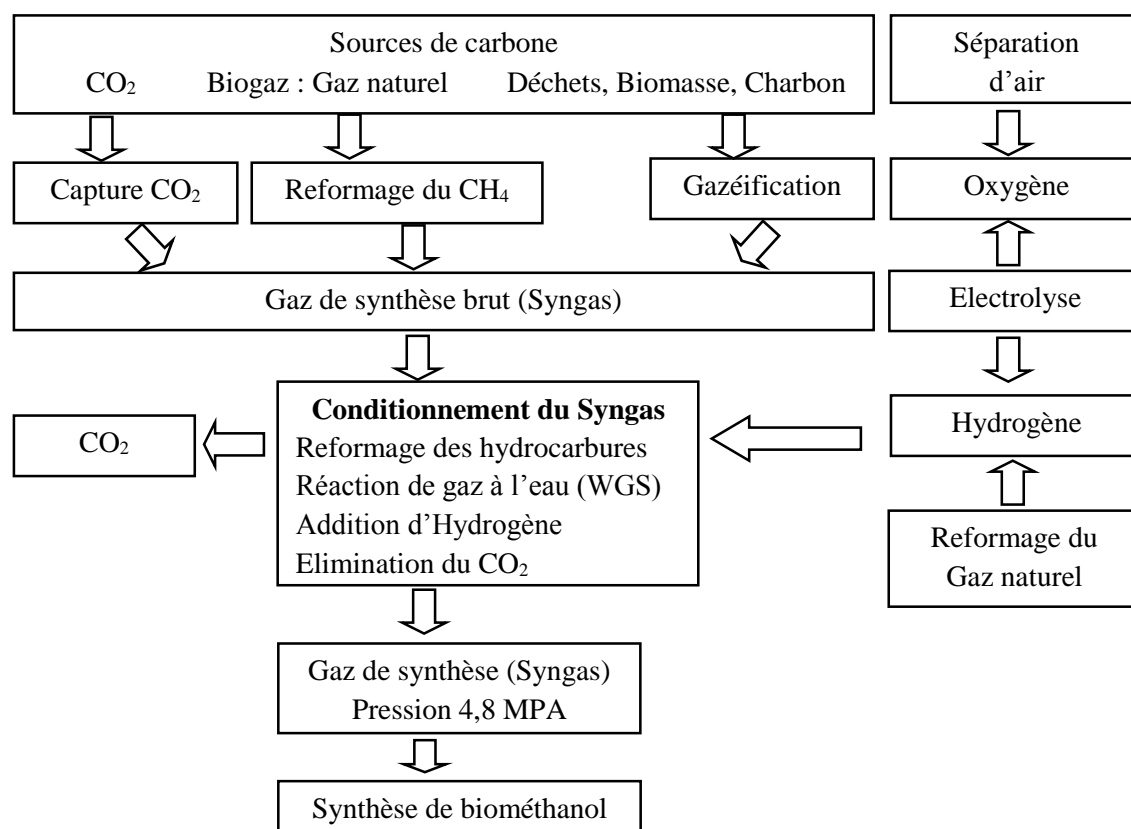


Figure I-4 : Procédés de production du bio-méthanol à partir des différentes sources du carbone

Après gazéification, les impuretés et les contaminants (goudrons, poussières et substances inorganiques) sont éliminés avant que le gaz soit passé par plusieurs étapes de conditionnement qui optimisent sa composition pour la synthèse du méthanol (voir Figure I-4). Le but de ces étapes est de produire du gaz de synthèse (syngas) qui a au moins deux fois plus de molécules d' H_2 que du CO [Specht et al., (1999)]. Le rapport optimal d' H_2 /CO dépend de la composition initiale du gaz de synthèse (syngas) ainsi que de la disponibilité d' H_2 .

La composition initiale du syngas dépend de la source du carbone et de la méthode de gazéification [Galindo Cifre et al., (2007)]. Les concentrations de CO et d' H_2 peuvent être modifiées de plusieurs façons. Tout d'abord, le gaz de synthèse non traité peut contenir de petites quantités de méthane et d'autres hydrocarbures légers. Ils sont reformés en CO et H_2 par reformage à haute température ou par reformage auto-thermique [Hamelinck et al., (2006)]. Ces procédés de reformage peuvent conduire à la formation de résidus carbonés qui diminuent les performances de catalyseurs, et il n'existe pas actuellement un consensus sur l'option la plus rentable.

Deuxièmement, la concentration initiale d'hydrogène dans le gaz de synthèse est généralement faible pour une synthèse optimale du méthanol. Afin de réduire la quantité du CO et augmenter celle d' H_2 , une réaction de gaz à l'eau (WGS) peut être utilisée pour convertir le CO en CO_2 et H_2 . Ensuite, le CO_2 peut être éliminé par absorption chimique par des amines. Autres technologies d'élimination (comme adsorption sur des liquides, séparation cryogénique et perméation par membrane) sont en cours d'élaboration et nécessitent plus du temps pour des applications pratiques [Olah et al., (2009)].

Troisièmement, l' H_2 peut être produit séparément et additionné au gaz de synthèse. L'hydrogène industriel est produit soit par vaporeformage du méthane ou par électrolyse de l'eau. Alors que l'électrolyse est généralement coûteuse, elle peut offrir une synergie importante si l'oxygène produit au cours de l'électrolyse est utilisé dans l'oxydation partielle dans l'étape de gazéification.

Après conditionnement, le gaz de synthèse est converti en méthanol en présence des catalyseurs à base d'oxyde de cuivre, zinc ou chrome [Hamelinck et al., (2006)]. La distillation est utilisée pour éliminer l'eau produite au cours de la synthèse du biométhanol. Il est plus facile de récupérer le méthanol que l'éthanol car ce dernier forme un azéotrope avec l'eau et sa purification est coûteuse afin d'éviter son ingérence dans les réactions. En plus, le méthanol est l'alcool le plus préféré pour produire le biodiesel malgré sa toxicité. Son point d'éclair est de 283 K, tandis que celui de l'éthanol est de 281 K, alors que tous les deux sont inflammables [Demirbas, (2008)].

Dès que les alcools, spécifiquement le méthanol, peuvent facilement s'enflammer par des surfaces chaudes, une pré-ignition peut se produire. Il faut souligner que cette pré-ignition

dans les moteurs à alcool est plus dangereuse du point de vue conditions que celle dans les moteurs diesel.

I.4.2 La production d'hydrogène à partir du méthanol

L'hydrogène peut être produit in situ à partir du méthanol par quatre processus chimiques qui sont décrits comme suit :

- **La décomposition**

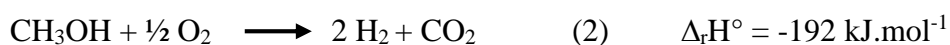
La décomposition du méthanol (1) est un processus endothermique assez simple d'un point de vue chimique [Petterson et al., (1991)]. Le méthanol, le seul réactif impliqué, se décompose sous l'effet de la chaleur, ce qui nécessite un important apport énergétique. Le rendement de cette réaction est environ de 67% en hydrogène et de 33% en monoxyde de carbone. La grande quantité de CO nécessite un système de nettoyage si la réaction va être utilisée dans les piles à combustible.



Shen et Matsumura ont étudié cette réaction à basse température (160°C) en présence des catalyseurs Pd et Pt /Ce-Al₂O₃ [Shen et Matsumura, (2000)]. En comparant les performances catalytiques de ces catalyseurs, ils ont constaté que ces derniers sont plus actifs que ceux à base de Cu/Zn-Al dans la décomposition du méthanol car ils ne sont pas pyrophoriques et permettent une exposition à l'air sans avoir de catastrophiques incidences sur leurs activités.

- **L'oxydation partielle**

Contrairement à la décomposition du méthanol, l'oxydation partielle (2) est une réaction rapide et exothermique.



Plusieurs études sur cette réaction ont été publiées [Cubeiro et al., (1998)] [Velu et al., (1999)] [Agrell et al., (2001)]. L'avantage de ce processus est que l'alimentation en énergie additionnelle pour la réaction n'est pas nécessaire. Pourtant, le comportement exothermique doit être pris en compte lors de la conception du réacteur. L'augmentation rapide de la température dans le réacteur peut former des points chauds, ce qui peut causer la désactivation de l'oxydation des catalyseurs par frittage des particules métalliques. La concentration d'hydrogène peut atteindre 67% quand le méthanol est partiellement oxydé avec de l'oxygène pur. L'oxygène requis pour l'application des automobiles serait très probablement fourni à partir de l'air. À cause du taux élevé de l'azote dans l'air, une dilution des produits gazeux avec l'azote aura lieu. Par conséquent, le maximum théorique d'hydrogène dans ce système est

moins de 41%, cette diminution dans le rendement affecte la performance de la production électrique dans les piles à combustible.

- **Le reformage autotherme**

L'oxydation partielle couplée au vaporeformage offre divers avantages. Un système combinant une réaction exothermique et endothermique sera moins exigeant en énergie : la chaleur libérée par l'oxydation alimente le reformage à l'eau, limitant ainsi les besoins d'apports extérieurs. Ce procédé permet de réduire la taille et les limitations dues au transfert de chaleurs des systèmes basés sur le vaporeformage tout en conservant des rendements en hydrogène élevés. Les risques de cokage sont moins importants et les temps de démarrage plus courts. Pour des températures supérieures à 600°C, la réaction d'oxydation est beaucoup plus rapide que le vaporeformage [Springmann et al., (2002)].

En 1986, Huang et Wang ont été les premiers à mettre au point le reformage autotherme du méthanol [Lindström, (2003)]. Les réactions mises en jeu lors de l'opération sont représentées sur la Figure I-5.

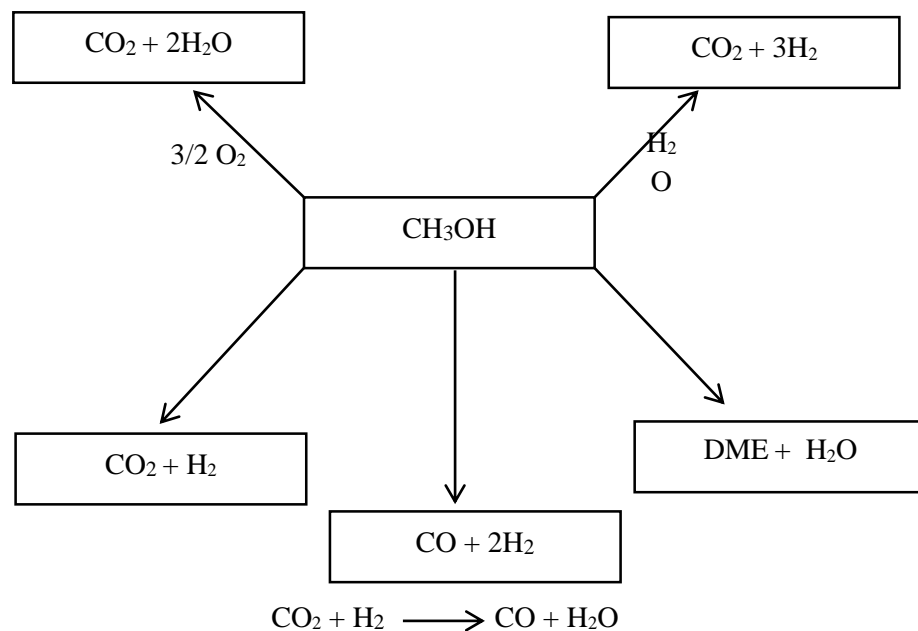


Figure I-5 : Réactions mises en jeu lors du reformage autotherme

I.5 Vaporeformage

I.5.1 Définition

Le vaporeformage est le procédé le plus développé et le moins coûteux (6 à 8 euros /GJ pour le gaz naturel contre 37 à 76 euros /GJ pour l'électrolyse avec une cellule photovoltaïque) pour la production d'hydrogène à grande échelle. C'est un procédé pétrochimique de transformation des hydrocarbures (gaz naturel ou naphta) et des produits oxygénés par la vapeur d'eau en hydrogène et en oxydes de carbone [Rolstrup-Nielsen, (1973)] [Duprez et al., (1994)]

[Grenoble, (1978)]. En plus, ce n'est pas un procédé récent puisque les premiers développements du vaporeformage de l'éthane datent de 1926 [Sutterfield, (1991)]. Deux types de réaction sont mis en jeu :

- **Le vaporeformage total**, qui produit de l'hydrogène et des oxydes de carbone (CO ou CO₂) :



Ce procédé est utilisé industriellement pour transformer le gaz naturel et les nappes [Rolstrup-Nielsen, (1975)].

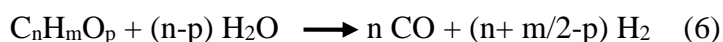
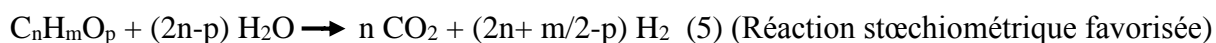
- **Le vaporeformage sélectif**, qui produit des hydrocarbures plus légers et qui est utilisé pour le retraitement des composés aromatiques (désalkylation à l'eau du toluène) [Duprez, (1992)].



(3) et (4) sont des réactions très endothermiques ($\Delta_r H(600^\circ C) = 188 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour CH₄) qui nécessitent de travailler à haute température. En revanche, la haute pression n'est pas thermodynamiquement favorable.

En plus, le vaporeformage peut être réalisé en présence ou en l'absence de catalyseur. L'utilisation d'un catalyseur permet un abaissement de la dépense énergétique ainsi qu'un raccourcissement des temps de réaction. Ceci se traduit pratiquement par une diminution possible des températures de réaction, ce qui induit également une augmentation de la sélectivité en CO₂. En effet à basse température, l'équilibre de la réaction du gaz à l'eau (WGS) est déplacé vers CO₂ et H₂. Ce point est crucial puisque l'hydrogène introduit dans une pile à combustible doit être exempt de CO (< 10 ppm).

Il est indispensable avant tout d'étudier la thermodynamique de la réaction du vaporeformage. Deux écritures de cette réaction sont possibles :



avec $\Delta G^\circ = - R. T. \ln K$

Quel que soit l'hydrocarbure ou l'alcool considéré, une augmentation de la température s'accompagne d'une diminution du ΔG des réactions (5) et (6). L'équilibre thermodynamique est donc de plus en plus déplacé vers les produits. Seul le méthanol et l'acétylène se différencient des autres hydrocarbures ou alcools. Dans leur cas en effet, la constante d'équilibre K_p est supérieure à 1 sur tout le domaine de température entre 373 K et 873 K [Aupretre, (2001)].

I.5.2 Vaporeformage du méthanol

Le vaporeformage du méthanol (biométhanol) est le procédé de production d'hydrogène qui fait l'objet de notre étude. Cette réaction (7) qui est l'inverse de la synthèse du méthanol s'écrit alors :



Le vaporeformage du méthanol a attiré l'attention de nombreux chercheurs et fut étudié pour la première fois en 1921 par Danich et Christian [Lindström, (2003)] [Prigent, (1997)]. Ils ont remarqué qu'un mélange (eau + méthanol) se décompose à 250°C sur un catalyseur de cuivre pour donner de l'hydrogène et du dioxyde de carbone.

I.5.2.a Thermodynamique

Avant l'élaboration d'un procédé chimique, l'étude de la thermodynamique de la réaction du vaporeformage du méthanol est indispensable pour déterminer si la réaction est possible à réaliser ou pas. Une réaction thermodynamiquement impossible ne se modifie pas en utilisant un catalyseur alors que l'effet de ce dernier apparaît uniquement au niveau cinétique, activité et sélectivité.

Les évolutions des enthalpies $\Delta_r H$ (T) et des enthalpies libres $\Delta_r G$ (T) de la réaction (7) en fonction de la température sont présentées sur la Figure I-6. Comme nous l'avons déjà évoqué plus haut, le vaporeformage du méthanol est endothermique, ce qui est confirmé par les valeurs positives de $\Delta_r H$. En plus, cette réaction est possible thermodynamiquement quand $\Delta_r G$ est négatif, c'est-à-dire au-delà de la température 140°C comme montre la Figure I-6.

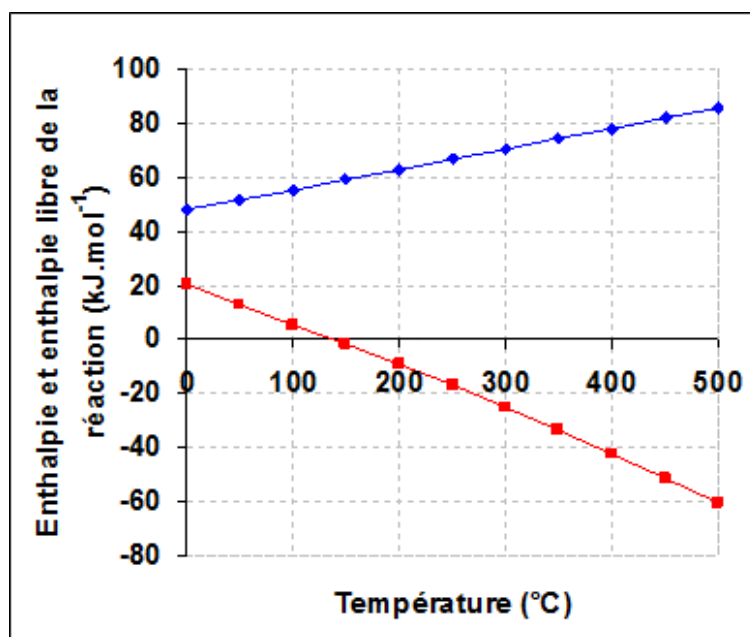


Figure I-6 : Evolution de $\Delta_r G$ et $\Delta_r H$ de la réaction de vaporeformage du méthanol en fonction de la température

Calcul de la conversion théorique à partir de la constante d'équilibre de la réaction

Le calcul de la constante d'équilibre de la réaction de vaporeformage du méthanol est donné par la formule qui suit :

$$K_{eq}^r = e^{-\frac{\Delta G_{(T)}^r}{R \times T}}$$

R : Constante des gaz parfaits (8,314 J. mol⁻¹. K⁻¹)
 K_{eq}^r : Constante d'équilibre de la réaction
 $\Delta G_{(T)}^r$: Enthalpie libre de la réaction associée à une température (T) donnée

L'énergie libre totale de Gibbs (G^t) d'un système est donnée par la somme des espèces i selon :

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \bar{G}_i = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i = \sum_{i=1}^N n_i G_i^\circ + RT \sum_{i=1}^N n_i \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}$$

Avec \bar{G}_i = énergie libre molaire partielle de Gibbs de l'espèce i

G° = énergie libre standard de Gibbs

μ_i = potentiel chimique de l'espèce i

P, T = pression et température du système, respectivement

\hat{f}_i = fugacité, f_i° = fugacité standard

n_i = nombre de moles de l'espèce i

Cependant, la constante d'équilibre relative aux pressions partielles s'écrit aussi sous cette forme :

$$K_{eq}^r = \frac{P_{CO_2} \times P_{H_2}^3}{P_{CH_3OH} \times P_{H_2O}}$$

P_{CH_3OH} , P_{H_2O} , P_{CO_2} et P_{H_2} sont les pressions partielles de chacun des réactifs et produits de vaporeformage du méthanol.

La valeur de la pression partielle de chaque gaz peut être calculée selon la formule suivante :

$$P_{comp} = \frac{n_{comp}}{n_{Tot}} \times P^0$$

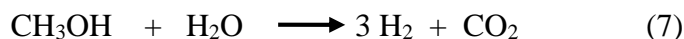
P_{comp} : pression partielle du composé (CO, CO₂, H₂ ou H₂O)

P^0 : pression atmosphérique.

n_{comp} : nombre de moles du composé (CH₃OH, CO₂, H₂ ou H₂O) à $t = t'$ min.

n_{Tot} : nombre de moles de tous les composés (CH_3OH , CO_2 , H_2 et H_2O) à $t = t' \text{ min}$ tout en respectant la valeur de S/C (steam/carbon ou H_2O /Carbone) de la réaction.

En considérant le méthanol comme le réactif limitant et la concentration de l'eau soit égale soit en excès par rapport à celle de méthanol (avec $[\text{CH}_3\text{OH}] = a$), les calculs suivants ont été effectués :



à $t = 0$		a	a	0	0	
à un instant $t=t'$	S/C=1	a-x	a-x	3x	x	$n_{Tot} = 2a+2x$
	S/C=2	a-x	2(a-x)	3x	x	$n_{Tot} = 3a+x$
	S/C=3	a-x	3(a-x)	3x	x	$n_{Tot} = 4a$

Suite à l'intégration de ces dernières formules dans le calcul théorique, une équation du 4^{ème} degré en fonction de a, K_{eq}^r et x est obtenue. En remplaçant a et K_{eq}^r par leurs valeurs spécifiques à chaque température, une équation du 4^{ème} degré en fonction de x est obtenue. La solution de cette équation a permis de déterminer x et par suite la conversion théorique est calculée. Les valeurs de la conversion théorique du méthanol à différentes températures du test (50°C - 450°C) et différents rapports S/C (1, 2 et 3) sont tracées dans la Figure I-7.

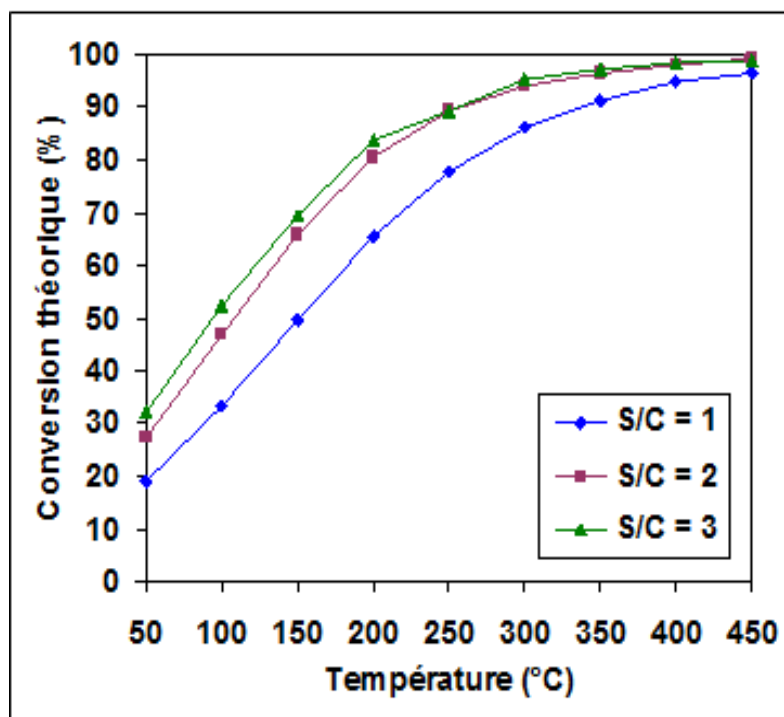


Figure I-7 : Les conversions théoriques du méthanol calculées en fonction de la température à S/C = 1, 2 et 3

Les allures des trois courbes de conversion en fonction de la température sont toutes exponentielles et croissantes. Les résultats montrent que la conversion du méthanol pour un rapport S/C =1 est inférieure à celles des rapports S/C= 2 et 3 pour toutes les températures

présentées malgré le fait que la stœchiométrie du vaporeformage implique une molécule de méthanol pour réagir avec une molécule d'eau. Ces observations sont en accord avec les études effectuées par Faungnawakij et al. sur le vaporeformage du méthanol par minimisation de l'énergie libre de Gibbs en fonction du rapport eau/ CH_3OH ($S/C = 0-10$), de la température du vaporeformage ($25-1000^\circ\text{C}$) et de la pression ($0,5-3 \text{ atm}$) [Faungnawakij et al., (2006)]. Ils ont montré que la conversion complète du méthanol est atteinte lorsque la température et le rapport S/C sont plus élevés que 200°C et 1, respectivement. À $S/C = 2$, la conversion atteint 100% même à 100°C . Pour $S/C < 1$, la conversion du méthanol diminue fortement à des températures inférieures à 200°C (Figure I-8).

En plus, ils ont constaté que les rapports $S/C < 1,5$ conduisent à la formation de concentrations élevées en CO surtout à hautes températures à cause de la décomposition de diméthyléther et la réaction inverse de gaz à l'eau r-WGSR. Donc, un rapport S/C supérieur > 1 a un effet bénéfique sur le déroulement de la réaction [Faungnawakij et al., (2006)].

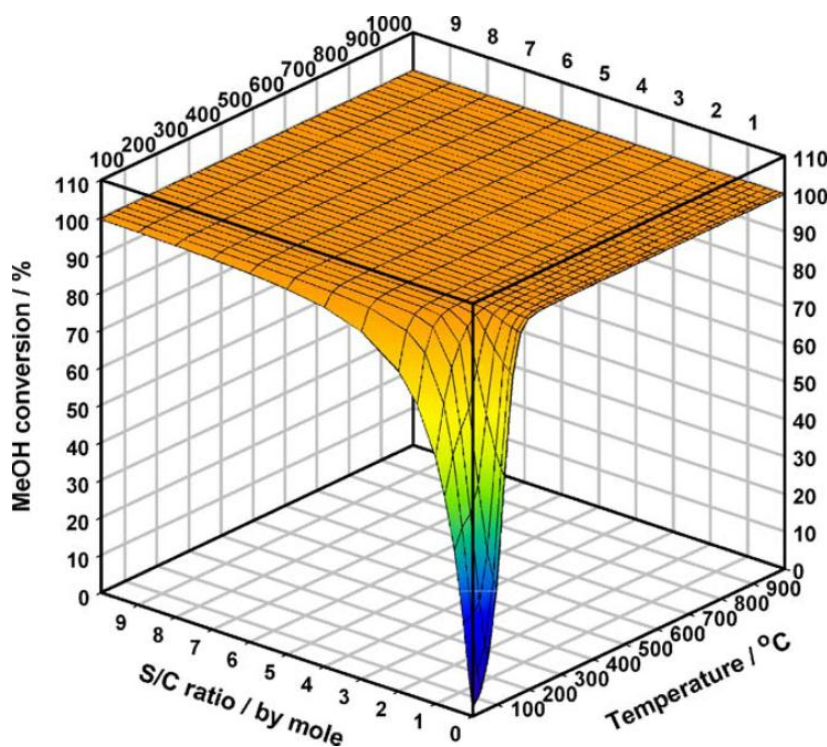


Figure I-8 : Conversion à l'équilibre du méthanol dans le vaporeformage en fonction de la température et de S/C

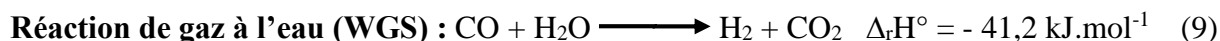
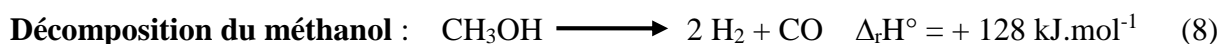
Pour des températures inférieures à 250°C , les conversions théoriques pour le rapport $S/C = 3$ sont légèrement supérieures à celles du rapport 2. Au-delà de 250°C , les conversions sont approximativement identiques pour ces deux rapports. Par conséquent, le vaporeformage du méthanol est favorisé à $S/C = 2$ et 3. D'un autre côté, pour éviter la saturation des catalyseurs par des sous-produits qui peuvent se former à cause de l'excès d'eau dans le milieu, il est plus intéressant de travailler avec le rapport 2 que 3 surtout qu'il est possible d'avoir des conversions théoriques élevées avec des conditions modérées. Pour cela, nous avons choisi de travailler avec le rapport 2 pour tous nos catalyseurs testés dans le vaporeformage du méthanol.

I.5.2.b Mécanisme

Des points de vue techniques et théoriques, le vaporeformage du méthanol a été un sujet attractif pour nombreux chercheurs. Il y a eu des controverses dans la littérature concernant les mécanismes de production d'hydrogène et du dioxyde de carbone dans cette réaction. En plus, l'étude de la formation du CO comme produit secondaire a reçu une grande attention. Les schémas réactionnels suivants ont été proposés dans la littérature.

I.5.2.b.1 Décomposition du méthanol puis réaction de gaz à l'eau (WGS)

La décomposition du méthanol est une réaction endothermique qui produit de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Ensuite le monoxyde de carbone issu de la décomposition réagit avec l'eau pour former le dioxyde de carbone et l'hydrogène.



Ces deux réactions ont été considérées par Santacesaria et al. suite à une étude cinétique du vaporeformage du méthanol en présence d'un catalyseur commercial à base de Cu/ZnO/Al₂O₃ [Santacesaria et al., (1983)]. Ils ont trouvé que la concentration de CO formé était négligeable et ils ont considéré le CO comme produit intermédiaire entre les deux réactions quand la décomposition est l'étape déterminante.

I.5.2.b.2 Pas de formation de CO au cours de la réaction

Takezawa et al. et bien d'autres groupes de recherche ont proposé un mécanisme pour le vaporeformage du méthanol dans lequel il n'y a pas formation de CO (Figure I-9) [Takezawa et al., (1997)] [Takahashi et al., (1982), a].

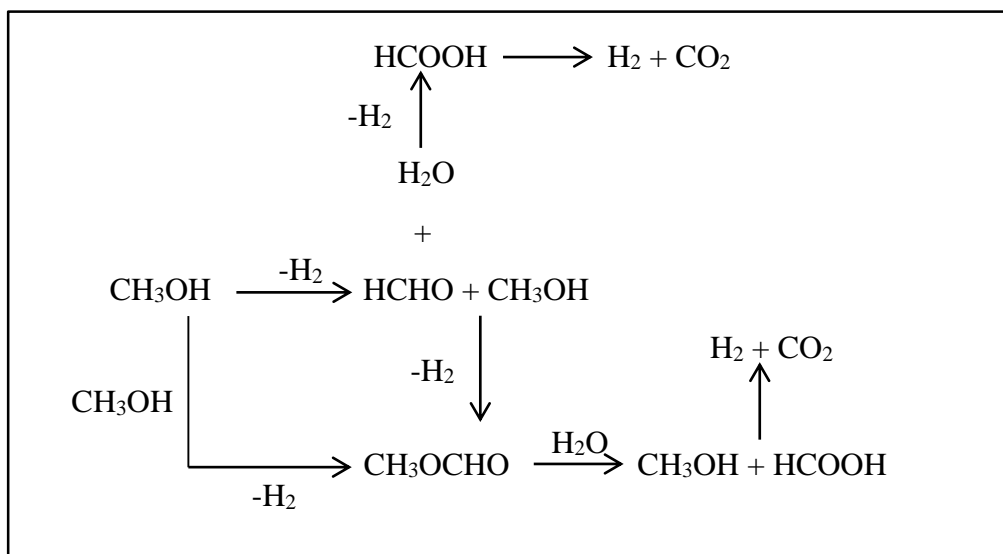
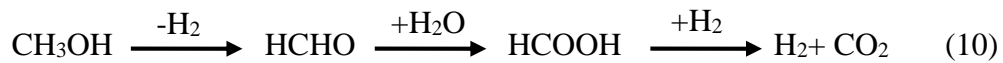


Figure I-9 : Le mécanisme réactionnel du vaporeformage du méthanol proposé sans formation du CO

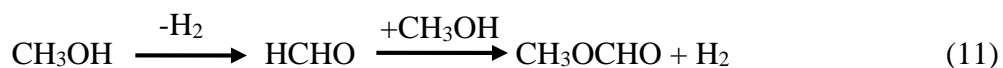
En se basant sur l'étude effectuée par Takahashi et al. [Takahashi et al., (1982), b], la réaction de gaz à l'eau WGS (9) a été trouvée bloquée en présence du méthanol avec des catalyseurs à base de Cu/SiO₂.

Un autre argument avancé pour l'exclusion de cette réaction dans le schéma réactionnel est que la constante d'équilibre : $K_{eq}^r = \frac{P_{CO_2} \times P_{H_2}}{P_{CO} \times P_{H_2O}}$ déterminée dans l'expérience a largement dépassé celles obtenues pour la réaction (9) [Takahashi et al., (1982), b].

En plus, ils ont trouvé que le formaldéhyde (HCHO) et le formiate de méthyle (CH₃OCHO) sont impliqués dans la réaction du vaporeformage. En introduisant HCHO dans le mélange réactionnel du méthanol-eau, HCHO et H₂O réagissent plus rapidement que le vaporeformage du méthanol pour donner l'acide formique, qui se décompose par la suite en H₂ et CO₂. Ils ont conclu que la production d'hydrogène et de dioxyde de carbone en présence des catalyseurs à base de cuivre implique la formation du formaldéhyde et d'acide formique comme espèces intermédiaires selon l'étape (10) :



En outre, la vitesse de la réaction de formation du formiate de méthyle en absence et en présence du méthanol a été déterminée par ces auteurs. À 120 °C, la vitesse de formation du formiate de méthyle en présence du méthanol a été 20 fois plus importante qu'en son absence. Ce qui indique que la formation du formiate de méthyle suite à la réaction entre HCHO et CH₃OH est plus rapide que la deshydrogénation du méthanol en formiate de méthyle. Alors la production du formiate de méthyle sur les catalyseurs à base de cuivre est alors adoptée selon la voie suivante (11) :



I.5.2.b.3 Le vaporeformage puis la décomposition du méthanol

En utilisant les voies des réactions irréversibles de vaporeformage (7) et de décomposition du méthanol (8), Amphlett et al. ont développé un demi-modèle empirique de la cinétique des catalyseurs CuO/ZnO/Al₂O₃ dans la réaction de vaporeformage [Amphlett et al., (1994)]. Ils ont négligé la réaction de gaz à l'eau (WGS) (9) en considérant qu'il n'y a pas de perte substantielle de la précision au niveau du mécanisme. Les équations de vitesse pour les réactions (7) et (8) peuvent s'écrire comme suit :

$$r_{CH_3OH} = -k_1 C_{CH_3OH} - K_2$$

$$r_{H_2O} = -k_1 C_{CH_3OH}$$

$$r_{CO_2} = k_1 C_{CH_3OH}$$

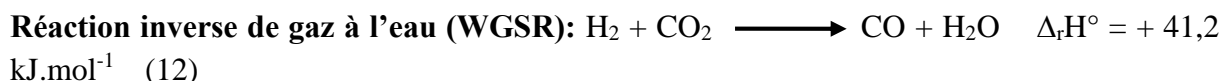
$$r_{CO} = k_2$$

$$r_{H_2} = 3 k_1 C_{CH_3OH} + 2 k_2$$

Les vitesses de consommation du méthanol et d'eau dépendent uniquement de la concentration du méthanol. En plus, la vitesse de formation du CO par décomposition du méthanol (qui est d'ordre 0) n'est pas affectée ni par la concentration du méthanol ni par la concentration de l'eau.

I.5.2.b.4 Le vaporeformage du méthanol puis la réaction inverse de gaz à l'eau (WGSR)

Une étude cinétique du vaporeformage du méthanol en présence d'un catalyseur commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ a été réalisée par Purnama et al. [Purnama et al., (2004), a]. Les résultats expérimentaux de la pression partielle de CO en fonction du temps de contact ont montré clairement que le CO était formé comme produit consécutif. Alors la voie réactionnelle utilisée est la formation directe de CO₂ et H₂ par la réaction du vaporeformage et que le CO est formé consécutivement par la réaction inverse de gaz à l'eau (12).



Ces observations ont été confirmées par Breen et al. qui ont remarqué la formation du CO à des conversions élevées du méthanol et de temps de contact assez longs [Breen et al., (1999)]. Agrell et al. ont trouvé que la quantité de CO diminue avec la diminution du temps de contact [Agrell et al., (2002)].

I.5.2.b.5 Le vaporeformage du méthanol, la décomposition du méthanol et la réaction de gaz à l'eau

La combinaison de trois réactions (7), (8) et (9) a constitué le schéma réactionnel proposé par Peppley et al. [Peppley et al., (1999)] [Amphlett et al., (1994)]. Ils ont étudié le vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs Cu/Zn/Al₂O₃ pour élaborer un modèle cinétique afin de prévoir la composition des produits gazeux. Ils ont mis l'hypothèse de la présence de plusieurs types de sites catalytiques responsables de l'activité catalytique et de la sélectivité : les réactions du vaporeformage du méthanol (7) et de gaz à l'eau (9) partagent des sites actifs communs alors que la réaction de décomposition du méthanol (8) exige un autre type de site totalement différent.

I.6 Les catalyseurs utilisés dans le vaporeformage du méthanol

I.6.1 Définition d'un catalyseur

Un catalyseur est une espèce chimique qui permet d'augmenter la vitesse d'une réaction mais qui n'apparaît pas dans l'équation de cette réaction. Lorsqu'un catalyseur est utilisé pour accélérer une transformation, celle-ci est dite catalysée.

Un catalyseur modifie le mécanisme réactionnel de la réaction étudiée, c'est-à-dire la nature des étapes permettant de passer des réactifs aux produits. En aucun cas, il ne pourra modifier le sens d'évolution d'un système, ni son état d'équilibre. Un catalyseur influe uniquement sur la cinétique de la réaction chimique considérée. Il n'est pas consommé et se retrouve inaltéré à la fin de la réaction (Figure I-10). Il suffit alors d'une très petite quantité de catalyseur pour transformer rapidement une grande quantité de réactifs.

En plus, un même catalyseur ne peut pas être efficace pour toutes les réactions. En général, un catalyseur catalyse une réaction déterminée et une réaction donnée ne peut être catalysée que par un nombre restreint de catalyseurs. Un catalyseur est ainsi spécifique d'un type de réaction. Un catalyseur peut également être sélectif si, à partir d'un système initial susceptible d'évoluer selon plusieurs réactions, il accélère préférentiellement l'une d'elles. Par rapport à sa durée de vie, une faible quantité de catalyseur doit pouvoir « survivre » à plusieurs cycles de réaction.

La plupart des procédés de synthèse industriels emploient des catalyseurs. Leur utilisation permet une augmentation de la vitesse de réaction et évite aux entreprises des coûts énergétiques trop importants. En effet, une hausse de la température du milieu a le même effet cinétique que l'utilisation d'un catalyseur. Cependant, le coût d'une élévation de température est nettement plus élevé, c'est pourquoi le choix du catalyseur est financièrement plus approprié.

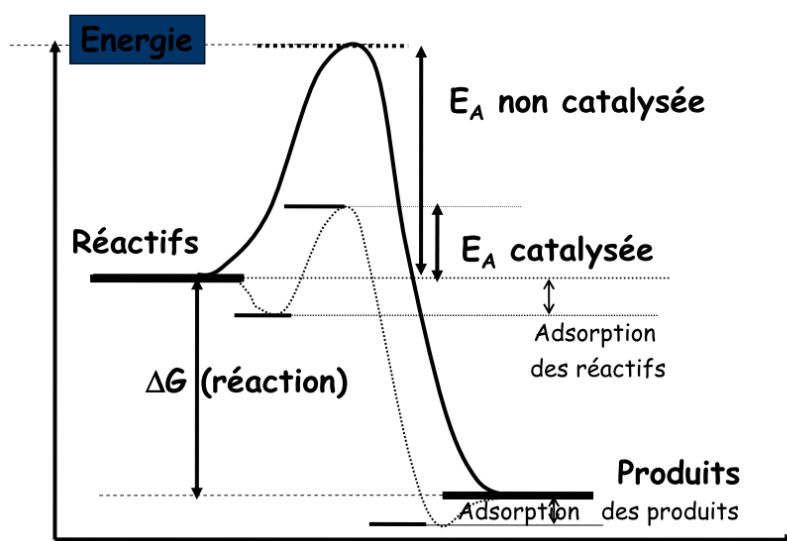


Figure I-10 : Evolution de l'énergie potentielle d'un système réactionnel $A \rightarrow B$ non catalysé et catalysé

I.6.2 Propriétés d'un catalyseur de vaporeformage du méthanol

Dans la réaction de vaporeformage du méthanol, le rôle du catalyseur est très important. Les propriétés principales d'un catalyseur sont les suivantes :

- Activité élevée afin d'obtenir de grandes quantités d'hydrogène
- Sélectivité élevée en H_2 et CO_2 avec la moindre formation possible de CO

- Stabilité à long terme
- Des propriétés mécaniques et thermiques satisfaisantes
- Un coût acceptable

Les propriétés des catalyseurs dépendent donc de la nature des sites actifs en surface qui sont essentiellement des atomes insaturés en électrons. En effet, la structure cristalline d'un solide c'est-à-dire l'arrangement périodique et dans les trois dimensions des atomes est la résultante des interactions qui s'exercent entre eux. À la surface, le réseau "s'arrête" et les atomes de surface qui sont donc liés de façon insaturée peuvent être disponibles pour engager des liaisons avec les molécules de la phase gaz. De plus, des défauts existent sur ces solides dont la surface n'est jamais parfaite due à des lacunes métalliques ou d'oxygène, des atomes en excès, des impuretés, etc....

I.6.3 Catalyseurs utilisés dans le vaporeformage du méthanol

Les catalyseurs communs les plus utilisés pour le vaporeformage du méthanol sont ceux à base de cuivre. Afin d'améliorer leur activité catalytique, plusieurs approches sont rapportées dans la littérature. Quelques études sont basées sur l'addition de promoteurs (zinc, zirconium...) [Jeong et al., (2006)] [Wu et al., (2009)] [Clancy et al., (2007)], tandis que d'autres focalisent sur l'effet de la méthode de préparation (coprécipitation, imprégnation...) [Yao et al., (2006)] [Shen et al., (2002)] [Shishido et al., (2004)] [Jackdetchai et al., (2005)] [Aguila et al., (2009)]. Cet effet a été décrit par plusieurs chercheurs qui ont trouvé que chaque étape de préparation peut affecter les propriétés du catalyseur. En d'autres mots, les mêmes catalyseurs préparés par différentes méthodes peuvent présenter des propriétés catalytiques distinctes.

I.6.3.a Méthode de préparation, dispersion du métal, surface spécifique et activité catalytique

L'état du cuivre influe sur la performance des catalyseurs à base de cuivre. Plus spécifiquement, des valeurs élevées de dispersion avec des particules de petite taille sont les objectifs à réaliser pour avoir des catalyseurs actifs. Mais ces propriétés ne sont pas générales et peuvent désobéir aux règles habituelles. Un résumé sur les différentes méthodes de préparation de catalyseurs est présenté dans le Tableau I-4.

Une grande variété de méthodes de préparation peuvent se trouver dans la bibliographie pour les catalyseurs à base de cuivre, comme la co-précipitation [Udani et al., (2009)] [Matter et al., (2005)] [Agrell et al. (2003)] [Matter et al., (2004)] [Liu et al., (2002)] [Jeong et al., (2006)] et l'imprégnation par voie humide [Jones et al., (2009)] [Lindström et al., (2002)] [Patel et al., (2006), a] (Tableau I-4). Mais pour améliorer l'activité catalytique et la sélectivité des catalyseurs synthétisés, plusieurs chercheurs ont proposé de nouvelles méthodes de préparation ou des modifications appliquées sur celles conventionnelles. Il convient de noter que la sélectivité de CO montrée dans le Tableau I-4 est calculée selon la formule suivante :

$$S_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CO} + F_{CO_2}} \times 100$$

Avec, F_{CO} et F_{CO_2} sont les débits molaires respectifs du CO et du CO₂ et S_{CO} est la sélectivité de formation de CO.

Yao et al. ont trouvé que la méthode de co-précipitation en présence de gel oxalate était la plus efficace en produisant un catalyseur CuZrO₂ (71,5 m²/g) avec une dispersion élevée et de petites cristallites du cuivre [Yao et al., (2006)]. Tandis que les valeurs obtenues avec la méthode d'imprégnation montrent une diminution de 30 fois en activité catalytique (Tableau I-4) suite à une diminution de la surface spécifique (13,1 m²/g). D'autre part, la précipitation homogène en utilisant l'hydrolyse de l'urée était la meilleure méthode étudiée par Shishido et al. [Shishido et al., (2004)] [Shishido et al., (2007)]. Cette méthode conduit à la formation des catalyseurs Cu/ZnO et Cu/ZnO/Al₂O₃ possédant des espèces de cuivre hautement dispersées avec grandes surfaces spécifiques. Comme le montre le Tableau I-4, en comparant avec la méthode de co-précipitation, le catalyseur Cu/ZnO préparé par précipitation homogène montre une activité catalytique plus importante.

Une nouvelle technique de broyage réactive et douce introduite par Liu et al. est considérée la plus efficace dans la production des catalyseurs actifs à base d'oxyde spinelle Cu-Mn [Liu et al., (2008)]. En plus de leur surface spécifique élevée (118,1 m²/g), la formation d'une phase spinelle Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄ a amélioré la performance de ces catalyseurs. Ainsi, l'activité catalytique a augmenté de 55% par rapport à celle des catalyseurs autrement préparés par ces chercheurs et la sélectivité de CO a diminué de 50%. Ils ont montré l'influence de la dispersion sur l'augmentation de l'activité catalytique en déduisant qu'en présence de la nouvelle phase spinelle Cu_{1,5}Mn_{1,5}O₄, la dispersion du cuivre est supérieure à celle des autres catalyseurs synthétisés [Liu et al., (2008)].

Jackdetchai et al. ont travaillé sur la technique d'imprégnation afin d'atteindre la plus haute dispersion dans des catalyseurs Cu/Zn [Jackdetchai et al., (2005)]. Ils ont synthétisé un catalyseur Cu/Zn FSM-16 (Folded Sheet Silica) en utilisant une imprégnation modifiée avec 1,3-butanediol (Tableau I-4). Par rapport au catalyseur préparé par méthode conventionnelle d'imprégnation par voie humide, ce nouveau catalyseur présente une dispersion de cuivre plus élevée qui augmente la conversion du méthanol (59,5%) et diminue la sélectivité (pas de CO détecté à 230°C).

Tableau I-4: Influence de la méthode de préparation sur la performance des différents catalyseurs Cu-Zn dans la réaction de vaporeformage du méthanol (X : conversion, y : fraction molaire et S : sélectivité) [Sá et al, (2010)]

Catalyseurs	Référence	Méthode de préparation	T (°C)	X _{MeOH}	Activité (μmolH ₂ g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	y _{CO}	S _{CO} (%)
Cu/ZrO₂	Yao et al (2006)	IMP	260	10	3	0	-
Cu/ZrO₂	Yao et al (2006)	CP	260	62	56	0,009	-
Cu/ZrO₂	Yao et al (2006)	OGCP	260	100	90	0,005	-
Cu/ZnO	Shishido et al (2004)	CP	250	46,4	51	-	0,4
Cu/ZnO	Shishido et al (2004)	HP	250	94,2	105	-	0,4
Cu/ZnO/Al₂O₃	Shishido et al (2004)	HP	250	97,3	109	-	1
CuZn	Jackdetchai et al (2005)	IMP	230	0	-	-	-
CuZn	Jackdetchai et al (2005)	IMP	300	36,8	-	-	7,1
CuZn	Jackdetchai et al (2005)	IMP-BD	230	59,5	-	-	0
CuZnZrAl	Jones et al (2009)	SQ	260	61	-	-	4,5
CuZnZrAl	Jones et al (2009)	CI-NP	260	63	-	-	3,0
CuZnZrAl	Jones et al (2009)	CI	260	54	-	-	7,0
Cu/ZnO/Al₂O₃ Commercial	Jones et al (2009)	-	260	60	-	-	3,2
Cu-Mn	Liu et al (2008)	OGCP	260	59,7	51	-	1,4
Cu-Mn	Liu et al (2008)	CP	260	65,7	56	-	1,1
Cu-Mn spinelle	Liu et al (2008)	SRG	260	92,9	79	-	0,7
CuO/ZrO₂	Punrama et al (2004) 61	PTSG	250	92	-	0,002	-
Cu/ZnO/Al₂O₃ Commercial	Punrama et al (2004) 61	-	250	92	-	0,1	-
Cu/Zn/Zr/Aln	Patel et al (2006) , b	WT	260	60	159	0,016	-
Cu/Zn/Zr/Aln	Patel et al (2006), b	CP	260	97	261	0,008	-
Cu/ZnO	Wang et al (2007)	CP	240	43,0	36	0,0018	-
Cu/ZnO	Wang et al (2007)	CP	240	48,6	41	0,0022	-
Cu/ZnO	Wang et al (2007)	SRG-C	240	52	44	0,0016	-
Cu/ZnO	Wang et al (2007)	SRG-N	240	70,9	59	0,0026	-

CP: co-précipitation, **CI**: co-imprégnation, **CI-NP**: co-imprégnation avec nanoparticule précurseur, **HP** : précipitation homogène, **IMP** : imprégnation, **IMP-BD** : imprégnation modifiée avec 1,3-butanediol, **OGCP** : co-précipitation en présence de gel-oxalate, **PTSG** : polymère translate sol gel, **SQ** : imprégnation séquentielle, **SRG**: technique de broyage douce et réactive, **SRG-N**: broyage doux de l'acide oxalique avec précurseur Cu/Zn nitrate avec précurseur Cu/Zn nitrate, **SRG-C**: broyage doux de l'acide oxalique avec précurseur Cu/Zn carbonate, **WT**: imprégnation par voie humide.

Les effets de la méthode de préparation sur les surfaces spécifiques des catalyseurs ont été étudiés par Shen et Song [Shen et al., (2002)]. Ils ont présenté une étude comparative décrivant plusieurs techniques de préparation des précurseurs Cu/Zn/Al, comme l'imprégnation, la co-précipitation et la synthèse hydrothermale. Le catalyseur préparé par co-précipitation présente une surface spécifique et une conversion du méthanol plus élevées. Dans le but d'obtenir des surfaces spécifiques très élevées ainsi que pour empêcher le frittage et la perte des particules de cuivre avec les longues périodes de manipulation. Purnama et al. ont préparé un catalyseur CuO/ZrO₂ en utilisant la méthode d'un modèle polymère [Purnama et al., (2004), b]. La morphologie et la porosité de la zircone ont été contrôlées par l'espace confiné d'un polymère et comme résultat, un matériel nanostructuré est formé avec la surface spécifique désirée. Cette étude a montré une activité catalytique plus élevée, une stabilité à long terme et une faible production de CO par rapport à un catalyseur commercial CuO/ZnO/Al₂O₃ (Tableau I-4).

Valdés-Solís et al. ont aussi obtenu des nanoparticules d'oxydes ternaires et un mélange d'oxydes par une méthode utilisant un modèle de carbone et de silice [Valdés-Solís et al., (2006)]. Les pérovskites sont inactives pour cette réaction, au contraire CuMn_2O_4 et CuO/CeO_2 montrent de bonnes performances. Mais ces catalyseurs souffrent d'une désactivation après 20 h, pour cela le même groupe des chercheurs a inventé une autre technique d'un modèle se basant sur la coagulation-précipitation qui rend ces catalyseurs plus stables à la désactivation [Marbán et al., (2007)].

I.6.3.b Addition d'agents promoteurs

L'addition des agents promoteurs affecte l'état de cuivre et la performance des catalyseurs. Des études lancées sur l'effet de la zircone comme promoteur ont prouvé qu'il diminue la sélectivité en CO [Jeong et al., (2006)] [Agrell et al., (2003)]. Cependant, Jeong et al. ont comparé la performance du $\text{CuO/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ avec $\text{CuO/ZnO/ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ et ont mis en évidence une augmentation de 16% dans la conversion du méthanol et une diminution de CO due à la présence de ZrO_2 [Jeong et al., (2006)]. En plus, Agrell et al. ont reporté une augmentation de 37,5% de la dispersion de cuivre après addition du ZrO_2 au catalyseur Cu/ZnO [Agrell et al., (2003)]. Donc, la zircone permet de favoriser la dispersion du cuivre et empêche les agrégations des particules de cuivre ainsi qu'elle stabilise la taille cristalline du cuivre [Wu et al., (2009)]. Al_2O_3 est un autre promoteur qui fournit une large surface sur laquelle le cuivre peut se disperser [Jeong et al., (2006)] [Agrell et al., (2003)]. Cet effet peut aussi être provoqué par Cr_2O_3 qui stabilise la structure du cuivre en réduisant le frittage [Ma et al., (2000)] [Huang et al., (2004)]. Liu et al. ont analysé les effets promoteurs du CeO_2 en comparant Cu/ZnO , Cu/Zn(Al)O , CuAl_2O_3 et Cu/CeO_2 avec la même teneur en cuivre et dans les mêmes conditions opératoires [Liu et al., (2003)]. Ils ont supposé que l'activité élevée du Cu/CeO_2 est reliée à la forte interaction métal-support entre le cuivre métallique et le support CeO_2 ainsi qu'à la présence des particules de cuivre bien dispersées. Yang et al., ont développé des catalyseurs stables à long terme en utilisant le promoteur Y_2O_3 et ont obtenu des cristallites de cuivre de taille inférieure à 10 nm [Yang et al., (2011)].

I.6.3.c Propriétés microstructurales

D'une manière générale, le comportement catalytique d'un catalyseur peut être associé à la surface spécifique de la phase métallique active et par conséquent à la dispersion et à la taille des particules de celle-ci. Cependant, les défauts dans la structure comme les microdéformations et le désordre structural peuvent avoir des impacts sur le comportement catalytique. La relation entre l'activité des catalyseurs à base de cuivre et la structure de la phase de cuivre était examinée par Kniep et al. [Kniep et al., (2005)]. Durant la préparation des catalyseurs Cu/ZnO par co-précipitation, le précipité a été vieilli dans la solution mère à une température déterminée. Les changements structuraux ont eu lieu pendant cette période et le précipité amorphe s'est transformé en précipité cristallin. En augmentant le temps de vieillissement, les catalyseurs ont montré une surface de cuivre plus élevée, une microstructure plus homogène avec de plus petite taille des cristallites Cu et ZnO et une interface améliorée

entre Cu et ZnO. Néanmoins, le degré des microdéformations dans la structure des particules cuivriques nanostructurées est fort, ce qui aboutit à une augmentation dans l'activité catalytique.

Wang et al. ont présenté une méthode attractive du broyage prolongé qui est similaire au procédé de vieillissement durant la co-précipitation décrit ci-dessus [Wang et al., (2007)]. Par conséquent, les propriétés microstructurales sont affectées par le broyage. La décomposition thermique du broyage des précurseurs dérivés d'oxalate a permis l'obtention d'une dispersion plus élevée et la fortification des interactions métal-support dans les oxydes précurseurs. En plus, le temps du broyage peut contrôler l'augmentation des microdéformations dans les particules de cuivre. Une bonne corrélation est observée entre ces microdéformations et l'activité catalytique.

I.6.3.d Synergie Cu-Zn et sites actifs

Les catalyseurs à base de Cu-Zn ont été un sujet de discussions parfois contradictoires depuis plusieurs années. Le mécanisme réactionnel, la structure de la surface actives et la nature des sites actifs sur cette surface sont les points essentiels de ce débat. Klier et ses collègues ont montré l'existence d'une forte synergie entre CuO et ZnO dans un catalyseur Cu-Zn ayant un rapport Cu/Zn = 3/7 et qui a une activité spécifique pour la synthèse du méthanol, cette activité est plus faible en cas de présence de cuivre et zinc isolés [Klier, (1982)] [Herman et al., (1979)] [Mehta et al., (1979)] [Klier, (1984)]. Avec des analyses structurales détaillées, ils ont expliqué que le catalyseur actif inclut du cuivre métallique dans des microcristaux épitaxiaux sur la surface ZnO, avec un autre cuivre amorphe identifié comme Cu⁺¹ stabilisé dans le réseau ZnO. Ils ont observé que l'activité catalytique était corrélée aux espèces Cu⁺¹ qui sont apparemment responsables de l'adsorption irréversible de CO. Ils ont vu qu'il n'y a pas de relation entre l'activité du catalyseur et la surface spécifique du cuivre métallique mesurée par adsorption réversible de CO. La nature exacte de ces espèces Cu⁺¹ n'est pas encore déterminée. Elles peuvent être les mêmes espèces auxquelles Roberts et Griffin attribuent l'activité catalytique : un site spécifique de cuivre qui adsorbe l'hydrogène plus fortement [Roberts et al., (1984)]. Karwacki et al. ont mis en relief par spectroscopie électronique la présence des espèces Cu⁺¹ nécessaire pour l'activité catalytique [Karwacki et al., (1984)]. En revanche, Fleisch et Mielville prétendent que, dans le catalyseur Cu/ZnO, moins de 2% du cuivre n'est pas métallique [Fleisch et Mielville, (1984)]. Aussi, Shimomura et al. ont affirmé la présence de la synergie entre Cu et ZnO, mais ils l'ont attribué à un effet simple de la dispersion du cuivre [Shimomura et al., (1978)]. Waugh et al. ont offert un autre modèle différent de celui de Klier en montrant que l'activité est corrélée avec la surface spécifique du cuivre, indépendamment du fait que le catalyseur contient ou non du ZnO [Chinchen et al., (1984)] [Chinchen et al., (1986)]. Ils disent : « pas de rôle unique pour ZnO dans la détermination de l'activité de la synthèse du méthanol ». Les analyses par la spectroscopie électronique du catalyseur Cu/ZnO réduit ont montré quelques évidences pour les ions Cu⁺¹, mais la majorité du cuivre est métallique, même pour les catalyseurs avec une faible quantité de cuivre (5%) [Okamoto et al., (1983)].

Clairement, il y a encore beaucoup de confusion autour de la nature des sites actifs de ces catalyseurs. Sans doute, une partie de cette confusion provient de la nature complexe et

hétérogène des catalyseurs étudiés. Il est difficile de séparer les effets dus à l'existence de différentes espèces sur la surface des catalyseurs.

I.6.3.e Catalyseurs du groupe 8-10

Parallèlement aux catalyseurs conventionnels à base de cuivre, certains catalyseurs basés sur les métaux du groupe 8-10: Pt, Pd, Ru (qui sont des métaux nobles et coûteux) ont été étudiés dans la réaction de vaporeformage du méthanol et les résultats ont été reportés dans la littérature [Takezawa et al., (1997)]. La majorité des études ont présenté de faibles activités pour ces catalyseurs en les comparant aux catalyseurs à base de cuivre. Cependant, le catalyseur Pd/ZnO a montré une haute sélectivité en CO₂ qui était attribuée à la présence d'alliage Pd-ZnO [Iwasa et al., (1995)]. Malgré les résultats prometteurs, l'activité catalytique est encore plus faible que celle des catalyseurs à base de cuivre. Pourtant, Pd/ZnO peut avoir une activité catalytique similaire à celle des catalyseurs à base du cuivre, en utilisant un support de ZnO avec une surface spécifique élevée ou en additionnant de l'aluminium au support Pd/ZnO [Xia et al., (2005)]. Par rapport au mécanisme réactionnel, la décomposition du méthanol se produit préférentiellement au vaporeformage du méthanol sauf en présence des alliages de palladium et de platine qui favorisent la formation du CO₂ et donc la voie du vaporeformage du méthanol.

Patel et Pant ont trouvé, à 260°C, les activités catalytiques suivantes : 261 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ et 244 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ en présence de Cu/Zn/Zr/Al et Cu/Zn/Ce/Al, respectivement [Patel et al., (2006), a]. Xia et al. ont produit le catalyseur Pd/ZnO/Al₂O₃ qui a atteint 113 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 265°C [Xia et al., (2005)]. Ces observations présentent bien les catalyseurs de cuivre comme les plus actifs mais montrent également que les catalyseurs du groupe 8-10 peuvent avoir des performances catalytiques intéressantes. D'autre part, un travail de Gao et al. a porté sur le catalyseur La₂CuO₄ qui a montré une activité catalytique élevée de 209,2 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 150°C sans production du CO [Gao et al., (2008)].

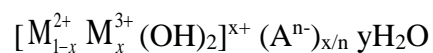
Malgré le fait que les catalyseurs à base de cuivre sont hautement actifs et sélectifs pour le vaporeformage du méthanol, ils souffrent d'un problème de désactivation dû au frittage des particules métalliques à des températures supérieures à 300°C, à la formation de « coke » sur la surface de ces catalyseurs et/ou au changement de l'état d'oxydation [Gabasch et al., (2006)]. Cette faible stabilité thermique n'est pas présente dans le groupe 8-10 des catalyseurs. Penner et al. ont attribué la stabilité de ces catalyseurs à la formation d'alliage Pd/ZnO thermiquement stable entre 200 et 600°C [Penner et al., (2006)]. Suwa et al. ont comparé les stabilités des catalyseurs Zn-Pd/C et Pd/ZnO pendant 50 h du test, et les deux ont présenté une désactivation [Suwa et al., (2004)]. La caractérisation en Diffraction De Rayons X (DRX) des catalyseurs après test a révélé la formation d'hydroxyde carbonate de zinc et une diminution de la quantité d'oxyde de zinc. Les auteurs ont supposé que cette désactivation est due à la destruction de l'oxyde de zinc.

I.7 Choix de la voie hydrotalcite

Après avoir passé en revue les différents catalyseurs possibles rencontrés dans la littérature pour la réaction du vaporeformage du méthanol, il est constaté que les bons catalyseurs sont obtenus avec des systèmes basés sur l'élément cuivre métallique bien dispersé associé à des oxydes de zinc et d'aluminium. Le catalyseur commercial Cu/ZnO/Al₂O₃ est habituellement obtenu à partir des précurseurs composés du mélange des phases des différents hydroxycarbonates [Baltes et al., (2008)]. Cavani et al. [Cavani et al., (1991)] ainsi que Forano et al. [Forano et al., (2006)] ont mis en relief le potentiel des hydrotalcites qui produisent une distribution homogène de tous les cations métalliques dans les couches brucite générant des petites et stables particules métalliques bien dispersées sur le support oxyde après calcination et/ou réduction. Les oxydes mixtes synthétisés par la voie hydrotalcite présentent une activité intéressante dans le vaporeformage du méthanol. De plus, la synthèse d'oxydes par voie hydrotalcite permet d'obtenir à la fois des catalyseurs massiques et des supports pour disperser une phase active.

I.7.1 La définition d'un hydroxyde double lamellaire (HDL)

Les composés hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des argiles anioniques et ils sont moins connus et diffus dans la nature que les argiles cationiques [Cavani et al., (1991)]. La formule générale de ces composés est la suivante:



M²⁺ et M³⁺ sont des métaux di et trivalents respectivement et Aⁿ⁻ est un anion échangeable d'interfeuille. Si M²⁺ = Mg²⁺ et M³⁺ = Al³⁺, l'hydrotalcite naturel HT: Mg₆Al₂(OH)₁₆ CO₃ · 4H₂O est obtenu.

I.7.1.1 La structure

La structure des HDL dérive d'un empilement de feuillets, liés par des liaisons hydrogène, de type brucite (M^{II}, M^{III})(OH)₂ formés d'octaèdres (M^{II}, M^{III})(OH)₆ à arêtes communes. Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et de groupements OH⁻ disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation M^{II}. L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale [Cavani et al., (1991)].

Quand un métal divalent est substitué par un métal trivalent, une charge positive est générée dans les feuillets, cette charge nette positive est compensée par les anions qui se situent dans les interfeuillets entre deux couches brucite. Aussi, dans l'espace interstitiel, des molécules d'eau de cristallisation sont présentes (Figure I-11) [Cavani et al., (1991)].

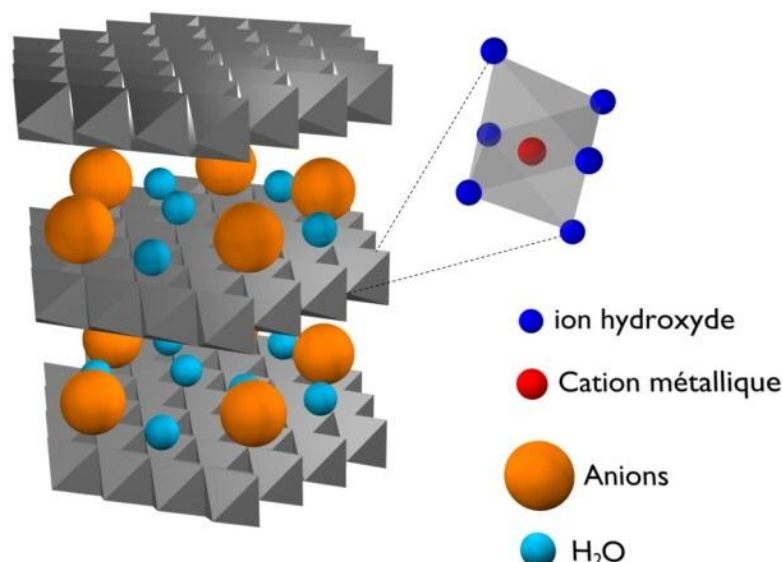


Figure I-11 : Représentation schématique de la structure double lamellaire

La cohésion de la structure lamellaire se base d'une part sur les interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions et d'autre part sur le réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles de feuillets [Gennequin, (2008)]. La structure résultante possède donc des couches positives et négatives qui s'alternent. Par conséquent, les principales caractéristiques des HDL sont déterminées par la nature et le type d'empilement des feuillets brucite (rhomboédrique ou hexagonale) et par la position des anions et de l'eau dans les interfeuillets.

I.7.1.2 La nature des cations M^{II} et M^{III}

M^{II} et M^{III} sont des cations qui peuvent loger dans les « trous » de la configuration très compacte des groupes OH dans le feuillet brucite. Les principaux métaux utilisés dans la synthèse des HDL sont regroupés dans le Tableau I-5 [Cavani et al., (1991)].

Tableau I-5 : Rayons atomiques de certains cations rentrant dans la synthèse des HDL

M^{II}	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
R (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M^{III}	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
R (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

Tous les ions bivalents de Mg^{2+} à Mn^{2+} peuvent former des HDL ou HTlc (hydrotalcite like-compounds), à l'exception de Cu^{2+} qui forme ces composés quand seulement un autre ion bivalent du Tableau I-5 est présent. Reichle a mis en évidence la formation du $CuAlCO_3$ -HT quand le gel obtenu est cristallisé relativement à une haute température [Reichle, (1986), a]. La

nature des ions M^{II} et le rapport Cu^{2+}/M^{II} dans la préparation des HDL sont présentés sur le Tableau I-6 avec une détermination de la phase observée après l'étape de précipitation.

Tableau I-6 : Nature des cations et des phases observées dans la préparation des $CuM^{II}M^{III}CO_3$ -HTlc
(M : Malachite $Cu_2CO_3(OH)_2$, R : Rosasite $(Cu,Zn)_2CO_3(OH)_2$, Au : Aurichalcite) [Cavani et al., (1991)]

Cations	Rapport Cu^{2+}/M^{II}	Phase identifiée
Cu Al	1/1	Espèces amorphes
Cu Zn Al	2/1/1	HTlc + R
Cu Zn Al	3,3/1,6/1	HTlc+ R
Cu Zn Al	1,6/0,8/1	HTlc + R
Cu Zn Al	1,5/1,5/1	HTlc + R
Cu Zn Al	1,2/1,2/1	HTlc + R
Cu Zn Al	0,8/0,8/1	HTlc+ R
Cu Cr	1/1	Espèces amorphes
Cu Zn Cr	1,5/1,5/1	HTlc
Cu Co Cr	2/1/1	HTlc + M
Cu Co Cr	1,5/1,5/1	HTlc
Cu Zn Cr	1,5/1,5/1	HTlc
Cu Mg Cr	1,5/1,5/1	HTlc
Cu Mn Cr	1,5/1,5/1	$MnCO_3$ + HTlc
Cu Co Zn Cr	1,4/0,1/1,5/1	HTlc
Cu Zn Al Cr	3/3/1/1	HTlc
Cu Zn Fe	1,5/1,5/1	Au

En comparaison avec les autres cations M^{II} , les comportements déviants des ions Cu^{2+} peuvent être attribués à la nature du cation lui-même, des ions comme Cr^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{3+} forment des composés caractérisés par l'effet coopératif de Jahn-Teller : la distorsion dans la structure de coordination octaédrique conduit à un gain d'énergie. Dans les HTlc, quand le rapport Cu^{2+}/M^{II} est inférieur ou égal à 1, les ions Cu^{2+} dans le feuillet brucite sont séparés les uns des autres et le cuivre s'organise dans une coordination octaédrique non distordue typique de la structure brucite [Cavani et al., (1991)]. Quand le rapport est supérieur à 1, les ions Cu^{2+} peuvent se situer dans une structure octaédrique distordue et la formation du composé du cuivre avec cette structure est énergétiquement préférée à celle de HTlc [Cavani et al., (1991)].

I.7.1.3 La valeur de x

Malgré toutes les propositions que la structure hydrotalcite peut exister pour des valeurs de x dans l'intervalle 0,1-0,5, plusieurs indications montrent qu'il est possible d'obtenir seulement un HTlc pur si $0,2 \leq x \leq 0,3$ [Cavani et al., (1991)]. Par contre, pour des valeurs supérieures de x, soit de purs hydroxydes ou bien autres composés avec différentes structures sont obtenus [Gastuche et al., (1967)] [Mascolo et al., (1980)].

Dans certains cas, la formation d'un HTlc pur est obtenue en manipulant avec excès d'aluminium. Dans des cas similaires, la formation de d'hydroxyde d'aluminium amorphe $\text{Al}(\text{OH})_3$ (non détectable en DRX) est probable [Pausch et al., (1986)] [Doesburg et al., (1987)].

Dans le feuillet brucite, les ions Al^{3+} restent éloignés les uns des autres à cause de la répulsion des charges positives. Brindley et Kikkawa ont trouvé que pour des valeurs de x inférieures à 0,33; les octaèdres contenant Al ne sont pas voisins [Brindley et Kikkawa, (1979)]. Alors que pour des valeurs de x plus élevées, l'augmentation du nombre des octaèdres Al voisins aboutit à la formation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Dans le Tableau I-7 sont présentées les phases observées durant la préparation du $\text{CuZnAlCO}_3\text{-HTlc}$ en fonction du rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$.

Tableau I-7 : Nature des phases observées dans la préparation des $\text{CuZnAlCO}_3\text{-HTlc}$ [Cavani et al., (1991)]

Cations	$\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$	Valeur de x	Phases observées
Cu,Zn,Al	9	0,1	Rosasite + HTlc
	4,9	0,17	HTlc + Rosasite
	3	0,25	HTlc
	2,2	0,31	HTlc

I.7.1.4 La nature de l'espace interfeuillet

Pratiquement, il n'y a pas de limitation de la nature des anions qui peuvent compenser les charges positives dans les feuillets brucite, un seul problème peut intervenir lors de la préparation des matériaux purs et bien cristallisés. Par exemple, durant la préparation des HTlc contenant des anions autres que les carbonates, il est très difficile d'éviter la contamination de la solution aqueuse par le CO_2 présent dans l'air [Cavani et al., (1991)].

Les HTlc peuvent contenir les anions suivants :

- Anions inorganiques : F^- , Cl^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
- Hétéropolyacides : $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$
- Acides organiques : oxaliques, malonique
- Complexes organométalliques : $[\text{Ru} (4,7\text{-diphényl-1,10-phenanthroline disulphonate})_3]^{4-}$
- Complexes des métaux de transition ou noble

Le nombre, la taille, l'orientation et la force des liaisons entre les anions et les groupes hydroxyles des feuillets brucite déterminent l'épaisseur de l'espace interstitiel. Cette distance se contracte quand l'espace interstitiel est vidé et élargi en présence de nouveaux ions ou des molécules d'eau. Ce facteur favorise les intercalations d'espèces additionnelles, ou bien leurs

échanges. La compréhension de l'influence des différents anions intercalés dans les HDL est très importante car la capacité d'échange d'un anion peut seulement être utilisée quand l'anion remplaçant possède une affinité plus élevée avec les HDL que l'anion précurseur.

Costa et al. ont étudié les modifications structurales dérivées suite à un échange anionique Cl^- par d'autres anions sur les $\text{Zn}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Cl}_{1,3} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ -HDL abrégé comme Zn-Al-Cl [Costa et al., (2012)]. Le paramètre « c », qui est relié à l'épaisseur de la couche de type brucite et à la distance intercouche, est généralement calculé à partir du plan réticulaire et ses valeurs sont reportées dans le Tableau I-8.

Tableau I-8 : Valeurs expérimentales et théoriques du paramètre « c » des Zn-Al-A⁻ HDL (D : hydrotalcite déshydraté)

LDH	Zn-Al- Cl^-	Zn-Al- F^-	Zn-Al- OH^-	Zn-Al- Br^-	Zn-Al- CO_3^{2-}	Zn-Al- NO_3^-	D-Zn-Al- NO_3^-
$c_{\text{exp}}(\text{\AA})$	23,25	22,89	21,78	23,37	22,74	26,79	22,20
$c_{\text{théo}}(\text{\AA})$	23,47	22,24	22,70	23,76	22,67	26,81	22,61

Ce paramètre est relié aux rayons ioniques des espèces intercalées. F^- , OH^- , Cl^- et Br^- présentent les rayons ioniques de 1,33 ; 1,33, 1,81 et 1,96 Å, respectivement. L'énergie d'échange et la différence de la densité de charge ont montré que l'affinité relative des anions augmente dans l'ordre suivant : $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{CO}_3^{2-}$, qui est en accord avec plusieurs études expérimentales [Israëli et al., (2000)] [Miyata, (1983)] [Xu et al., (2009)]. À part des effets évidents dus aux différents rayons ioniques des quatre anions étudiés, F^- , Cl^- , Br^- , il est constaté que les molécules d'eau réagissent avec tous ces anions, mais pour F^- et OH^- les mesures de ces interactions sont plus intenses car ils sont facilement logés dans le réseau H-liaison de l'eau. Les halogénures et les anions OH^- occupent une position intermédiaire entre les feuillets et forment avec les molécules d'eau un film monocouche (Figure I-12). La même disposition est observée avec les anions CO_3^{2-} , qui est apparue orientée avec leurs plans moléculaires parallèles aux feuillets. De plus, l'orientation des anions nitrates dépend de la quantité des molécules d'eau co-intercalées. L'hydroxyde double lamellaire anhydre D-Zn-Al- NO_3 possède l'anion nitrate orienté comme celui de carbonate. L'augmentation du degré d'hydratation induit une modification de l'arrangement des anions NO_3^- . Donc, il est possible de conclure que les molécules d'eau intercalées sont largement responsables des réarrangements et des propriétés d'échange des anions dans les HDL [Costa et al., (2012)].

Le paramètre « a » de la structure double lamellaire correspond à la distance moyenne cation-cation dans les couches de type brucite et il est obtenu à partir du plan réticulaire (110) par la relation : $a = 2 \times d(110)$. La valeur de ce paramètre n'est pas affectée par la nature de l'anion. Pour les HDL, l'épaisseur de l'espace de la couche composée d'hydroxydes de métaux vaut également 4,8 Å et la valeur de « c », qui représente l'épaisseur d'une couche d'hydroxyde de métaux et d'un espace interfeuille, est donc fonction de la nature de l'anion et du degré d'hydratation [Bhattacharyya et al., (1998)].

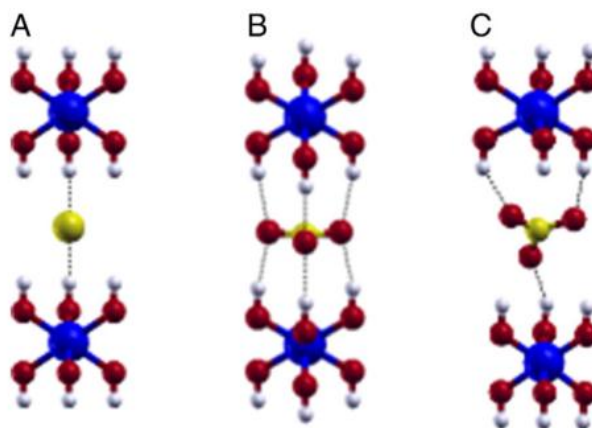


Figure I-12 : Représentation de l'orientation énergétique préférée des anions intercalés dans la structure hydrotalcite (A : Cl⁻, F⁻, OH⁻ et Br⁻, B : CO₃²⁻ et C : NO₃⁻)

I.7.1.5 La valeur de y des molécules d'eau

Les molécules d'eau sont localisées dans les interfeuillets dans les sites qui ne sont pas occupés par les anions. La quantité d'eau présente en interfeuillet est habituellement déterminée par la perte de masse de l'analyse thermogravimétrique. La valeur de « y » est difficile à être évaluée exactement dans les HTlc contenant NO₃⁻ et CO₃²⁻, car approximativement le tiers de l'eau interstitielle peut se perdre entre 25° et 100°C [Brindley et al., (1980)].

I.7.2 Propriétés des HDL et des oxydes obtenus après calcination des HDL

Les HDL possèdent des propriétés basiques sensiblement plus faibles que celles des oxydes mixtes obtenus par leur décomposition thermique [Miyata et al., (1971)] [Cavani et al., (1991)]. Cette observation peut être expliquée par l'hypothèse disant que l'eau adsorbée inhibe l'accès aux sites basiques à la surface. Pourtant, les propriétés basiques de la phase décomposée dépendent du rapport M^{II}/M^{III} et de la température de calcination. Les sites basiques sont de type O²⁻, M³⁺-O²⁻, M²⁺-O²⁻ et OH⁻ [Gennequin, (2008)].

La décomposition thermique des HDL donne naissance à un mélange des phases qui sont utilisés en catalyse ou en d'autres applications pratiques [Vaccari, (1992)] [Cavani et al., (1991)]. Cette décomposition est généralement caractérisée par deux transitions endothermiques, la première (97° - 297°C) correspond à la perte d'eau interstitielle tandis que la deuxième est située à des températures plus élevées et elle est attribuée à la perte des anions et des groupes hydroxyles des couches brucite [Trifirò et al., (1996)]. Ces transitions dépendent quantitativement et qualitativement de plusieurs facteurs comme la nature et les quantités relatives des cations, le type des anions (par exemple, les carbonates et les nitrates sont éliminés sous forme de CO₂ et NO_x, respectivement), la cristallinité et l'atmosphère du chauffage (pour de cations de valence variable comme Co²⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Mn³⁺). De plus, le chauffage des HDL dans l'air ou dans l'azote aboutit à la formation des spinelles stœchiométriques (M^{II}M^{III}O₄) et des oxydes divalents simples (M^{II}O). La formation des spinelles dépend considérablement de la nature des cations (NiCr₂O₄ se forme à une température plus basse que

NiAl_2O_4 (600°C au lieu de 900°C) avec une petite influence de l'atmosphère du chauffage) [Clause et al., (1991)].

Par suite, il y a un grand intervalle entre la température de la décomposition des HDL et celle de la formation de spinelle, dans lequel des phases généralement mal cristallisées se forment. Ces phases sont nommées oxydes mixtes. Cependant, les auteurs se mettent d'accord que ces oxydes mixtes ont des structures désordonnées contenant un excès des cations divalents en comparaison avec la quantité présente dans le spinelle stœchiométrique. L'analyse de ces phases par la technique de la microscopie électronique à balayage (MEB) suppose que durant la décomposition, l'eau et le CO_2 s'échappent des pores présents à la surface sans changement vaste dans la morphologie cristalline ou désalumination de la couche de type brucite [Cavani et al., (1991)] [Trifirò et al., (1996)] [Miyata et al., (1977), a]. En accord avec ce mécanisme, la surface spécifique augmente considérablement (2 à 3 fois), ensuite une augmentation de la température et une formation de spinelle stœchiométrique peuvent provoquer une diminution de la surface spécifique [Trifirò et al., (1996)].

Ainsi, les oxydes mixtes possèdent les propriétés suivantes [Cavani et al., (1991)] [Vaccari, (1992)] :

- Des surfaces élevées liées à la nature poreuse des solides obtenus après calcination.
- Une interdispersion homogène des éléments thermiquement stables avec la formation de cristallites métalliques de petite taille. Normalement, les procédures d'imprégnation pour la préparation des métaux ne peuvent pas conduire à une dispersion similaire [Reichle, (1986, b)].
- L'effet synergétique entre les éléments, dû à l'interdispersion intime, ce qui favorise le développement de propriétés basiques inhabituelles.
- L'effet mémoire [Allmann, (1968)] qui permet la reconstruction de la structure originale par le contact de l'oxyde formé après calcination avec des solutions aqueuses contenant des anions.

I.7.3 Méthodes de synthèse

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être synthétisés par différentes méthodes adéquates :

- | | |
|--|---------------------------|
| - Co-précipitation (précipitation à pH constant) | - Echange anionique |
| - Traitement hydrothermal | - Reconstruction |
| - Hydrolyse induite | - Méthode « sel + oxyde » |

Les méthodes les plus fréquentes sont les suivantes :

I.7.3.1 Co-précipitation à pH constant

La co-précipitation est la méthode la plus fréquente pour la préparation des HDL. Elle s'est répandue après les développements apportés par Gastuche [**Gastuche et al., (1967)**] et Miyata [**Miyata, (1975)**]. Elle est basée sur l'addition lente d'une solution des sels des métaux divalents et trivalents en proportions adéquates dans un réacteur contenant initialement de l'eau. Une solution alcaline, ajoutée dans le réacteur de façon à maintenir le pH à une valeur sélectionnée, conduit à la co-précipitation des sels métalliques. Le pH de co-précipitation est optimisé pour chaque système afin d'obtenir une coprécipitation quantitative des cations métalliques et le matériau le mieux cristallisé possible. Il existe deux types de co-précipitation : la co-précipitation à faible sursaturation et celle à forte sursaturation. En particulier, il faut procéder à un pH plus élevé ou bien égal à celui auquel l'hydroxyde le plus soluble précipite. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées. Le solide formé est maintenu en suspension par agitation mécanique tout au long de la réaction. Des traitements complémentaires sont parfois utilisés pour améliorer la cristallisation: mûrissement à diverses températures [**Theveno, (1989)**], sous reflux, ou en conditions hydrothermales [**Reichle et al., (1986), b**] [**El Malki, (1991)**].

Les cations métalliques dans la phase HDL obtenue viennent évidemment de la solution des sels métalliques, mais l'origine des anions interlamellaires doit être discutée. Si ces anions sont les contre anions des sels métalliques ils viennent de la même solution. Si la préparation est exécutée à très haute valeur de pH, l'anion interlamellaire peut être l'hydroxyle qui vient de la solution alcaline. Quand la solution alcaline est une solution de carbonate de potassium, l'anion intercalé est le carbonate à cause de la haute sélectivité des HDL pour les carbonates. De plus, quand la préparation est exécutée à pH relativement hauts, il faut travailler sous une atmosphère inerte pour éviter la contamination par des carbonates. L'anion à intercaler peut également être initialement présent à concentration suffisante dans le réacteur.

I.7.3.2 Échange anionique

L'échange anionique apparaît comme une méthode de synthèse de grande importance car il est parfois la seule voie disponible pour obtenir de nouveaux HDL. L'échange anionique est une réaction topotactique, qui signifie que la structure iono-covalente des feuilletts est conservée mais les liaisons plus faibles anions/feuilletts sont cassées. Donc cette grande capacité d'échange des HDL due à la faible liaison entre les anions et la structure hôte est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux, notamment hybrides, mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés. Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après 24 h d'agitation à température ambiante. Pour des échanges efficaces, il est préférable d'utiliser des solides contenant des nitrates car l'affinité de ces anions est moindre pour la matrice que les ions carbonates ou chlorures [**Roelofs et al., (2001)**].

I.7.3.3 Reconstruction

La méthode de reconstruction, développée par Chibwe et Jones se base sur une propriété intéressante nommée « effet mémoire » [Chibwe et al., (1989)]. Lors du traitement thermique d'une phase HDL, l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme en oxydes mixtes. En effet, il a été démontré que la mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [Hibino et al., (1995)]. Pour cela, une condition doit être respectée : l'espèce anionique initialement intercalée dans l'espace interfoliaire doit être volatile et sa décomposition est totale sans formation de composés mixtes avec les métaux de la matrice. Le précurseur le plus adapté est la phase carbonatée mais la reconstruction peut être aussi envisagée avec des nitrates, des halogénures ou des anions organiques. Les conditions opératoires telles que la vitesse et la température de calcination jouent un rôle important dans le succès de cette méthode ainsi que la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé dépendent de ces paramètres [Klemkaité et al., (2011)].

Cette propriété des HDL peut être utilisée non seulement pour remplacer un anion ou un complexe métallique en interfeuillet mais aussi pour modifier les propriétés structurales de l'hydrotalcite initiale. La reconstruction est faisable à condition que la température du traitement thermique de HDL soit inférieure à la valeur critique [Dziembaj et al., (2003)]. Les températures de calcination très élevées conduisent à la formation des oxydes et de spinelles stables et bien cristallisées, dans ce cas la reconstruction n'est pas réalisable.

Takehiro et Shishido ont étudié l'amélioration de catalyseurs métalliques supportés à partir des hydrotalcites (HT) en adoptant « l'effet mémoire » [Takehira et al., (2007)]. Plusieurs études sur l'augmentation de l'activité catalytique de certains systèmes, leurs sélectivités et leurs résistances se concentrent sur la promotion des ex-CuZnAl oxydes par imprégnation avec une solution aqueuse de promoteurs appropriés [Kowalik et al., (2013)]. Les études de Courty et al. portant sur la réhydratation des ex-CuZnAl- HTlc oxydes ont montré que la réhydratation aboutit à une diminution de la surface spécifique, à une augmentation de la quantité des cristallites CuO et un accroissement de la ségrégation des phases particulières [Courty et al., (1983)]. Ces observations ont été confirmées par Melián-Cabrera et al. qui ont montré l'augmentation de la cristallinité de CuO suite au réarrangement de la phase oxyde durant la reconstruction de CuZnAl-HTlc, ce qui provoque la perte de la dispersion dans le catalyseur final [Melián-Cabrera et al., (2002)]. Des effets similaires de la réhydratation des oxydes de catalyseurs de cuivre ont été reportés par Nunan, les catalyseurs obtenus nécessitent une ré-calcination pour récupérer l'activité catalytique même si la récupération sera incomplète [Nunan et al., (1989)].

I.7.4 Applications

Les hydroxydes doubles lamellaires HDL sont utilisés directement ou après leur décomposition thermique dans différentes applications présentées sur la Figure I-13.

I.7.4.1 En Catalyse

Les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines de la catalyse. En catalyse basique, ces matériaux interviennent dans la condensation aldolique [Abello et al. (2008)], l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine, leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc [Cavani et al., (1991)]. En catalyse redox, ils s'impliquent dans le reformage des hydrocarbures (naphta, CH_4), l'hydrogénation du nitrobenzène, la synthèse de méthanol, les réactions d'oxydation, la production du méthane ainsi que la réaction du Fischer–Tropsch [Bahranowski et al., (1999)], [Carpentier et al., (2002)], [Kovanda et al., (2001)]. D'autre part, les HDL ont été utilisés comme précurseurs du support pour la polymérisation des oléfines avec le catalyseur Ziegler-Natta ou pour les réactions d'oxydation de COV. Ainsi, ils peuvent être utilisés comme adsorbants [Oliveira et al., (2008)].

I.7.4.2 En médecine

Des hydrotalcites Mg-Al-CO_3 sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac [Miyata, (1977), b] [Playle et al., (1974)]. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique. Des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées efficaces pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer. Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés de capture anionique permettent également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques [Cavani et al., (1991)].

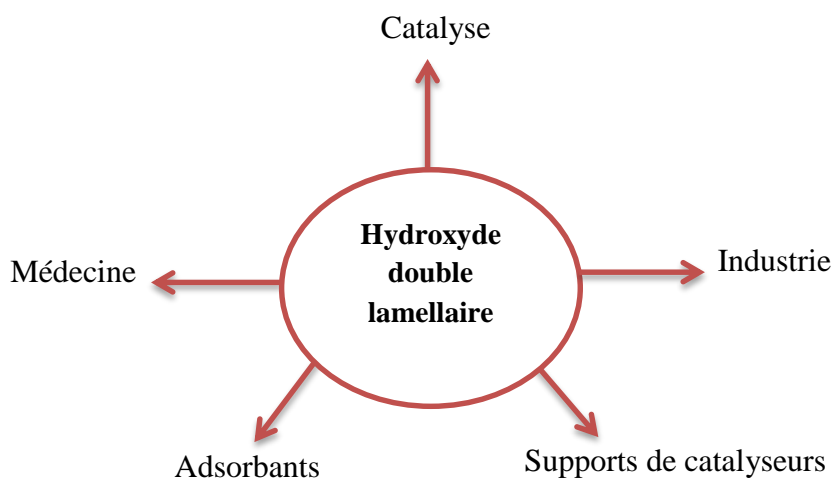


Figure I-13 : Principales applications industrielles des HDL avant ou après décomposition thermique

Bibliographie du Chapitre 1

A

- Abelló S.**, Vijaya-Shankar D., Pérez-Ramírez J., *Applied Catalysis A*, 342 (2008) 119
- L'actualité Chimique**, Hydrogène par électrolyse de l'eau, (Janvier-Février 1995) 39
- Águila G.**, Jiménez J., Guerrero S., Gracia F., Chornik B., Quinteros S., Araya P., *Applied Catalysis A*, 360 (2009) 98
- Agrell J.**, Hasselbo K., Jansson K., Järas S.G., Boutonnet M., *Applied Catalysis A*, 211 (2001) 239
- Agrell J.**, Birgersson H., Boutonnet M., *Journal of Power Sources*, 106 (2002) 249
- Agrell J.**, Birgersson H., Boutonnet M., Melián-Cabrera I., Navarro R.M., Fierro J. L. G., *Journal of Catalysis*, 219 (2003) 389
- Alleau T.**, Barbier F., l'actualité chimique, édité par la *Société Française de Chimie –ISSN 0151 9093*, 12 Décembre (2001) 48
- Allmann R.**, *Acta Crystallographica*, B24 (1968) 972
- Amphlett J. C.**, Creber K. A. M., Davis J. M., Mann R. F., Peppley B. A., Stokes D. M., *International Journal of Hydrogen Energy*, 19 (1994) 131
- Andersen R. B.**, The Fischer-Tropsch synthesis, *Academic Press*, New York (1984)
- Armor J.N.**, *Applied Catalysis A*, 176 (1999) 159
- Aupretre F.**, Descorme C., Duprez D., *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 26 (4) (2001) 93

B

- Bahranowski K.**, Bielanska E., Janik R., Machej T., Serwicka E.M., *Clay Minerals*, 34 (1999) 67
- Baltes C.**, Vukojevic. S., Schüth F., *Journal of Catalysis*, 258 (2008) 334
- Bhattacharyya A.**, Chang V. W., Schumacher D. J., *Applied Clay Science*, 13 (1998) 317
- Breen J. P.**, Ross R. H., *Catalysis Today*, 51 (1999) 521
- Brindley G.W.**, Kikkawa S., *American Mineralogist*, 64 (1979) 836
- Brindley G. W.**, Kikkawa S., *Clays and Clay Minerals*, 28(2) (1980) 87

C

- Carpentier J.**, Lamonier J.-F., Siffert S., Zhilinskaya E. A., Aboukaïs A., *Applied Catalysis A*, 234 (2002) 91
- Cavani F.**, Trifirò F., Vaccari A., *Catalysis Today*, 11 (1991) 173
- Chibwe K.**, Jones W., *Chemistry of materials*, 1 (1989) 489
- Chinchen G.C.**, Denny P.J., Parker D.G., Short G.D., Spencer M.S., Waugh K.C., Whan D.A., *Preprints of the Division of Fuel Chemistry*, 29 (5) (1984) 178
- Chinchen G.C.**, Waugh K.C., Whan D.A., *Applied Catalysis*, 25 (1986) 101
- Clancy P.**, Breen J.P., Ross J. R. H., *Catalysis Today*, 127 (2007) 291

- Clause O.**, Gazzano M., Trifirò F., Vaccari A., Zatorski L., *Applied Catalysis*, 73 (1991) 217
- Claudet G.**, l'actualité chimique, édité par la Société Française de Chimie –ISSN 0151 9093, 12 Décembre (2001) 29
- CLEFS CEA**, N°50/51, (2005), CEA
- Costa D. G.**, Rocha A. B., Souza W. F., Chiaro S. S. X., Leitão A. A., *Applied Clay Science*, 56 (2012) 16
- Courty P.**, Marcilly C., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 16 (1983) 485
- Cubeiro M. L.**, Fierro J. L. G., *Applied Catalysis A*, 168 (1998) 307

D

- Debiais L.**, l'actualité chimique, édité par la Société Française de Chimie –ISSN 0151 9093, 12 Décembre (2001), a
- Debiais L.**, l'actualité chimique, édité par la Société Française de Chimie –ISSN 0151 9093, 12 Décembre (2001), b
- Demirbas A.**, *Energy Conversion and Management*, 49 (2008) 2106
- Doesburg E. B. M.**, Höppener R.H., de Koning B., Xiaoding X., Scholten J. J. F., Delmon in B., Grange P., Jacobs P. A., Poncelet G. (Editors), Preparation of Catalysts IV, *Elsevier*, Amsterdam, 1987, 767
- Dupont-Roc G.**, Schulz P., Borg P., Fouré M., Le Breton D., Énergie, *L'actualité chimique*, édité par la Société Française de Chimie –ISSN 0151 9093, 12 Décembre (2001) 11
- Duprez D.**, Miloudi A., Delahay G., Maurel R., *Journal of Catalysis*, 90 (1994) 292
- Duprez D.**, *Applied Catalysis A*, 82 (1992) 111
- Dziembaj R.**, Kuśtrowski P., Chmielarz L.R., *Przemysł Chemiczny*, 82 (2003) 170

E

- El Malki. K.**, Thèse de doctorat de l'Université Clermont-Ferrand (1991)

F

- Faungnawakij K.**, Kikichi R., Eguchi K., *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 87
- Fleisch T.H.**, Mielville R. L., *Journal of Catalysis*, 90 (1984) 165
- Forano C.**, Hibino T., Leroux F., Taviot-Geuho C., Handbook of clay science-Layered Double Hydroxides (Ed: F. Bergaya), *Elsevier*, Amsterdam, Chap.13.1 (2006) 1021

G

- Gabasch H.**, Knop-Gericke A., Schlögl R., Penner S., Jenewein B., Hayek K., Klötzer B., *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 11391
- Galindo Cifre P.**, Badr O., *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 519
- Gao L.**, Sun G., Kawi S., *Journal of Solid State Chemistry*, 181 (2008) 7
- Gastuche M.C.**, Brown G., Mortland M., *Clay Minerals*, 7 (1967) 177
- Gennequin C.**, Thèse de doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), (2008)
- Grenoble D.C.**, *Journal of Catalysis*, 51 (1978) 203

H

- Hallenbeck P.**, Biocatalysis and Bacterials cells - problems and prospects for biohydrogen, Proceedings of the 10th Canadian Hydrogen Conference, Quebec (2000)
- Hamelinck C. N.**, Faaij A. P. C., *Journal of Power Sources*, 111 (2002) 1
- Hamelinck C. N.**, Faaij A. P. C., <http://igitur-archive.library.uu.nl.proxy.library.uu.nl/chem/2007-0621-202109/UUindex.html>, 04/11/2011
- Herman R. G.**, Klier K., Simmons G.W., Finn B. P., Bulko J. B., Kolyilinski T. P., *Journal of Catalysis*, 56 (1979) 407
- Hibino T.**, Yamashita Y., Kosuge K., Tsunashima, *Archive of Clays and Clay Minerals*, 43(4) (1995) 427
- Hindermann J. P.**, Huchiugs G. J., Kiennmann A., *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 35 (1) (1993) 1
- Huang X.**, Ma L., Wainwright M. S., *Applied Catalysis A*, 257 (2004) 235

I

- Israëli Y.**, Guého C. T., Besse J. P., Morel J. P., Desrosiers N. M., *Journal of the Chemical Society*, 5 (2000) 791
- Iwasa N.**, Masuda S., Ogawa N., Takezawa N., *Applied Catalysis A*, 125 (1995) 145

J

- Jakdetchai O.**, Takayama N., Nakajima T., *Kinetics and Catalysis*, 46 (2005) 56
- Jamal Y.**, Wyszinski M. L., A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 19 (7) (1994) 557
- Jeong H.**, Kimb K. I., Kimb T. H., Ko C. H., Park H. C., Song I. K., *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 1296
- Jones S. D.**, Hagelin-Weaver H. E., *Applied Catalysis B*, 90 (2009) 195

K

- Karakitson K. E.**, Verykios X. E., *Journal of Physical Chemistry*, 97 (1993) 1184
- Karwacki E. J.**, Anewalt M. R., Brown D. M., *Preprints of the Division of Fuel Chemistry*, 29 (5) (1984) 210
- Klier K.**, *Advances in Catalysis*, 31 (1982) 243
- Klier K.**, *Applied Surface Science*, 19 (1984) 267
- Klemkaitė K.**, Prosyčėvas I., Taraškevičius R., Khinsky A., Kareiva A., *Central European Journal of Chemistry*, 9 (2011) 275
- Kowalik P.**, Konkol M., Kondracka M., Próchniak W., Bicki R., Wiercioch P., *Applied Catalysis A*, 464 (2013) 339
- Kovanda F.**, Jiráťová K., Ryme J., Kolou ek D., *Applied Clay Science*, 18 (2001) 71
- Kniep B.L.**, Girgsdies F., Ressler T., *Journal of Catalysis*, 236 (2005) 34

L

- Les Cahiers du CLIP** (Club d'Ingénierie Prospective Energie et Environnement), 2 (Mai 1994)
- Lindström B.**, Thèse de doctorat de l'Université Stockholm, (2003)
- Lindström B.**, Pettersson L. J., Menon P. G., *Applied Catalysis A*, 234 (2002) 111
- Liu Y.**, Hayakawa T., Suzuki K., Hamakawa S., Tsunoda T., Ishii M., Kumagai T., *Applied Catalysis A*, 223 (2002) 137
- Liu Q.**, Wang L. -C., Chen M., Liu Y. -M, Cao Y, He H. -Y, Fan K. -N, *Catalysis Letters*, 121 (2008) 144
- Liu Y.**, Hayakawa T., Tsunoda T., Suzuki K., Hamakawa S., Murata K., Shiozaki R., Ishii T., Kumagai M., *Topics in Catalysis*, 22 (2003) 205

M

- Ma L.**, Gong B., Tran T., Wainwright M. S., *Catalysis Today*, 63 (2000) 499
- Marbán G.**, Valdés-Solís T., Fuertes A. B., *Catalysis Letters*, 118 (2007) 8
- Mascolo G.**, Marino O., *Mineralogical Magazine.*, 43 (1980) 619
- Matsumura Y.**, Tanaka K., Tode N., Yazawa T., Haruta M., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 152 (2000) 157
- Matter P. H.**, Braden D. J., Ozkan U. S., *Journal of Catalysis*, 223 (2004) 340
- Matter P. H.**, Ozkan U. S., *Journal of Catalysis*, 234 (2005) 463
- Mehta S.**, Simmons G. W., Klier K., Herman R. G., *Journal of Catalysis*, 57 (1979) 339
- Melián-Cabrera I.**, López Granados M., Fierro J. L. G., *Journal of Catalysis*, 210 (2002) 273
- Miyata S.**, *Clays and Clay Minerals*, 31 (4) (1983) 305
- Miyata S.**, Kumura T., Hattori H., Tanabe K., *Nippon Kagaku Zasshi*, 92 (1971) 514
- Miyata S.**, Okada A., *Clays and Clay Minerals*, 25 (1977) 14, a
- Miyata S.**, *Clay and Clay Minerals*, 23(5) (1975) 369
- Miyata S.**, *Kagaku Gijutsushi Mol*, 15 (1977) 32, b

N

- Nunan J. G.**, Himelfarb P. B., Herman R. G., Klier K., Bogdan C. E., Simmons G. W., *Inorganic Chemistry*, 28 (1989) 3836

O

- O'Keefe D. R.**, Normau J. H., Williamson D. G., *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 22 (3) (1980) 325
- Okamoto Y.**, Fukino K., Imanaka T., Teranshi S., *Journal of Physical Chemistry*, 87 (1983) 3747
- Olah G. A.**, Goeppert A., Prakash G. K. S., *Journal of Organic Chemistry*, 74 (2009) 487
- Oliveira E. L. G.**, Grande C. A., Rodrigues A. E., *Separation and Purification Technology*, 62 (2008) 137

P

- Patel S.**, Pant K.K., *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 139, a
Patel S., Pant K.K., *Journal of Porous Materials*, 13 (2006) 373, b
Pausch I., Lohse H.H., Schürmann K., Allmann R., *Clays and Clay Minerals*, 34 (1986) 507
Pena M. A., Gomez J. P., Fierm J. L. G., *Applied Catalysis A*, 144 (1996) 7
Petterson L., Sjöström K., *Combustion Science and Technology*, 80 (1991) 265
Peppley B. A., Amphlett J. C., Kearns L. M., Mann R. F., *Applied Catalysis*, 179 (1999) 21
Penner S., Jenewein B., Gabasch H., Klötzer B., Wang D., Knop-Gericke A., Schlögl R., Hayek K., *Journal of Catalysis*, 241 (2006) 14
Playle A. C., Gunning S. R., Lenwlllyn A. F., *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, 49 (1974) 298
Prins R., De Beer V. H. J., Somorjai G. A., *Catalysis Reviews - Science and Engineering*, 31 (1989) 1
Prigent M., "Revue de l'Institut Français du Pétrole", 52 (3) (1997) 349
Purnama H., Ressler T., Jentoft R. E., Soerijanto H., Schlögl R., Schomäcker R., *Applied Catalysis A*, 259 (2004) 83, a
Purnama H., Girgsdies F., Ressler T., Schattka J. H., Caruso R. A., Schomäcker R., Schlögl R., *Catalysis Letters*, 94 (2004) 61, b

R

- Raimbault C.**, *l'actualité Chimique*, Mai (1997) 17
Reichle W. T., *Solid States Zonks*, 22 (1986) 135, a
Reichle W. T., Kang S.Y., Everhardt. D.S., *Journal of Catalysis*, 101 (1986) 352, b
Roberts D. L., Griffin G.L., *Applications of Surface Science*, 19 (1984) 298
Roelofs J. C. A. A., Lensveld D. J., Van Dillen A. J., De Jong K. P., *Journal of Catalysis*, 203 (2001) 184
Rolstrup-Nielsen J. R., *Journal of Catalysis*, 31 (1973) 173
Rolstrup-Nielsen J. R., *Steam Reforming Catalysts*, Teknisk Falag, Copenhagen (1975)

S

- Sá S.**, Silva H., Brandão L., M. Sousa J., Mendes A., *Applied Catalysis B : Environmental*, 99 (2010) 43
Santacesaria E., Carrá S., *Applied Catalysis*, 5 (1983) 345
Shen W. J. SY., Matsumura Y., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2 (2000) 1519
Shen J.-P., Song C., *Catalysis Today*, 77 (2002) 89
Shimomura K., Ogawa K., Oba M., Kotera Y., *Journal of Catalysis*, 52 (1978) 191
Shishido T., Yamamoto Y., Morioka H., Takaki K., Takehira K., *Applied Catalysis A*, 263 (2004) 249
Shishido T., Yamamoto Y., Morioka H., Takehira K., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemistry*, 268 (2007) 185
Specht M., Bandi A., Baumgart F., Murray C.N., Gretz G., *4th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies*, (1999)
Springmann S., Friedrich G., Himmen M., Sommer M., Eigenberger G., *Applied Catalysis A*, 235 (2002) 101

Sutterfield C. N., Heterogenous Catalysis in Industrial Practice, *MC Graw-Hill (Ed.)*, New York (1991)

Suwa Y., Ito S. -i., Kameoka S., Tomishige K., Kunimori K., *Applied Catalysis A*, 267 (2004) 9

T

Takezawa N., Iwasa N., *Catalysis Today*, 36 (1997) 45

Takahashi K., Takezawa N., Kobayashi H., *Applied Catalysis*, 2 (1982) 363, a

Takahashi K., Takezawa N., Kobayashi H., *Applied Catalysis*, 2 (1982) 383, b

Takehira K., Shishido T., *Catalysis Surveys from Asia*, 11 (2007) 1

Thevenot F., Thèse de doctorat de l'Université Clermont-Ferrand, (1989)

Trifirò F., Vaccari A., in J. L. Atwood, D. D. MacNicol, J.E.D. Davies, F. Vögtle (Eds), *Comprehensive Supramolecular chemistry*, vol. 7, ch. 10, Pergamon Press, Oxford, 1996

U

Udani P. P. C., Gunawardana P. V. D. S., Lee H. C., Kim D.H., *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 7648

V

Vaccari A., *Chemistry and Industry* (Milan), 74 (1992) 174

Valdés-Solís T., Marbán G., Fuertes A. B., *Catalysis Today*, 116 (2006) 354

Velu S., Suzuki K., Osaki T., *Catalysis Letters*, 62 (1999) 159

W

Wang L. -C., Liu Y. -M., Chen M., Cao Y., He H. -Y., Wu G. -S., Dai W. -L., Fan K. -N., *Journal of Catalysis*, 246 (2007) 193

Wu G. -S., Mao D. -S., Lu G. -Z., Cao Y., Fan K. -N., *Catalysis Letters*, 130 (2009) 177

X

Xia G., Holladay J. D., Dagle R. A., Jones E. O., Wang Y., *Chemical Engineering and Technology*, 28 (2005) 515

Xu Q., Ni Z. M., Mao J. H., *Journal of Molecular Structure (THEOCHEM)*, 915 (2009) 122

Y

Yang H.M., Chan. M. K., *Catalysis Communications*, 12 (2011) 1389

Yao C.-Z., Wang L. -C., Liu Y. -M., Wu G. -S., Cao Y., Dai W. -L., He H. -Y., Fan K. -N., *Applied Catalysis A*, 297 (2006) 151

CHAPITRE 2 :

ÉTUDE DES CATALYSEURS MASSIQUES



Sommaire du chapitre 2

<i>PARTIE I: Synthèse des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés et calcinés</i>	65
I.1 Synthèse des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$	65
I.1.1 Synthèse des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ par voie hydrotalcite	65
I.1.2 Synthèse du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{OH}$ par voie classique	65
<i>PARTIE II: Étude des solides séchés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT par les différentes méthodes physico-chimiques</i>	66
II.1 Étude des solides séchés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT	66
II.1.1 Analyse élémentaire des espèces chimiques et mesure de la surface spécifique des échantillons $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés	66
II.1.2 Analyse par Diffraction de Rayons X des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés	67
II.1.3 Étude par microscopie électronique à balayage des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT (MEB)	71
II.1.4 Analyse par spectroscopie ultraviolet visible des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés	73
II.1.5 Analyse par résonance paramagnétique électronique des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés	74
II.1.6 Analyse par spectroscopie Infrarouge des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés	77
II.1.7 Analyses Thermiques Différentielles et Gravimétriques (ATD-ATG) des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés	79
II.1.8 Analyse par Diffraction des Rayons X in situ des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés	82
II.1.9 Analyse par spectroscopie Infrarouge en réflexion diffuse des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés	85
II.2 Étude des solides calcinés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400-500-600	90

II.2.1 Analyse par Diffraction de Rayons X des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés	90
II.2.2 Mesure de l'aire spécifique des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés	93
II.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage	95
II.2.4 Étude par porosimétrie des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés	96
II.2.5 Analyse par spectroscopie Infrarouge des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés	97
II.2.6 Analyse par spectroscopie ultraviolet visible des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés	99
II.2.7 Étude des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à différentes températures par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)	101
II.2.8 Réduction en Température Programmée (RTP) des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT (400- 500- 600) calcinés	105
Conclusion de la partie II	112
 <i>PARTIE III: Test catalytique de vaporeformage du biométhanol</i>	 <i>114</i>
III.1 Tests catalytiques des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400	114
III.2 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400 après montée 1 (MT1)	117
III.2.1 Étude par Diffraction des Rayons X (DRX) des catalyseurs	117
III.2.2 Étude par RPE des catalyseurs après test montée 1	118
III.3 Tests catalytiques isothermes de vaporeformage du méthanol	121
III.3.1 Diffraction des Rayons X (DRX) des catalyseurs après chaque test en isotherme	121
III.3.2 Analyses thermiques gravimétriques (ATG) des catalyseurs à chaque test en isotherme	125
III.4 Étude de l'effet de la réduction sous hydrogène sur le comportement des catalyseurs	127
III.4.1 Étude par RPE et DRX des catalyseurs après montée 2 (MT2)	130
III.5 Étude de l'effet de la température de calcination sur le comportement catalytique	133

III.5.1	Calcination des catalyseurs à 500°C	133
III.5.1.a	Caractérisation des catalyseurs calcinés à 500°C après test montée 1	135
III.5.2	Calcination des catalyseurs à 600°C	138
III.5.2.a	Caractérisation des catalyseurs calcinés à 600°C après test montée 1	140
III.6	Identification des produits intermédiaires de vaporeformage du méthanol	142
III.7	Étude catalytique par infrarouge operando en présence du catalyseur Cu₄Zn₂Al₂ HT500	143
III.8	Proposition du mécanisme réactionnel en présence du catalyseur Cu₄Zn₂Al₂ HT500	145
III.9	Comparaison entre les solides Cu₄Zn₂Al₂ préparés par voie classique et hydrotalcite	149
III.10	Étude de vieillissement du catalyseur Cu₄Zn₂Al₂ HT500	151
	Conclusion de la partie III	155
	Bibliographie du chapitre 2	156

Listes des Tableaux et Figures du Chapitre 2

Liste des Tableaux

Tableau II-1 : Compositions chimiques expérimentales et théoriques ainsi que les aires spécifiques des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ séchés

Tableau II-2 : Paramètres de maille “a” et “c” des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ séchés

Tableau II-3 : Paramètres RPE des composantes parallèles et perpendiculaires des signaux de cuivre des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ séchés (nd : non déterminé)

Tableau II-4 : Pertes de masse théoriques et expérimentales au cours de la décomposition thermique des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ séchés

Tableau II-5 : Paramètre de maille “c” de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{HT}$ lors de la calcination entre 20° et 218°C

Tableau II-6 : Paramètres de maille “a” et “c” de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{HT}$ lors de la calcination sous air

Tableau II-7 : Paramètres de maille des structures ZnO et CuO.

Tableau II-8 : Composés d’oxydes de cuivre avec différents types de coordination

Tableau II-9: Variation des paramètres RPE des échantillons $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ (x=2, 4 et 6) durant la calcination sous air (I : intensité par mg du catalyseur, D : dispersion des atomes de cuivre à la surface du catalyseur)

Tableau II-10 : Valeurs de consommations théoriques, expérimentales d’hydrogène et pourcentages de cuivre réduit en présence des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ 400-500-600

Tableau II-11 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 1 (MT1) du vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ 400

Tableau II-12 : Pourcentages des gains de masse obtenus au cours des analyses thermogravimétriques des catalyseurs après tests catalytiques en isotherme

Tableau II-13 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 2 de vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ 400

Tableau II-14 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 2 de vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ calcinés à 500°C

Tableau II-15 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 2 de vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ calcinés à 600°C

Liste des Figures

Figure II-1 : Diffractogrammes des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés (* 37-0629: Hydrotalcite [$\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\cdot\text{CO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$]; ° 41-1390: Phase malachite; + 01-0360: $\text{Zn}(\text{OH})_2$)

Figure II-2 : Schéma représentatif de paramètres de la structure lamellaire

Figure II-3 : Diffractogrammes RX des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés pour le domaine des 2 θ allant de 59° à 61°

Figure II-4 : Diffractogrammes RX des solides $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH séchés

Figure II-5 : Clichés MEB des échantillons séchés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT [(a) Zn_6Al_2 HT séché, (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT séché, (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT séché, (d) Cu_6Al_2 HT séché et (e) $\text{Cu}_4\text{Zn}_4\text{Al}_2$ OH séché]

Figure II-6 : Spectres UV-Visible des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT dans la zone spectrale 200-800 nm

Figure II-7 : Spectres RPE des solides séchés $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT et Cu_6Al_2 HT enregistrés à -196°C

Figure II-8 : Signaux RPE, isotrope et anisotrope, calculés par simulation avec la représentation de leur sommation

Figure II-9 : Spectres IR des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés

Figure II-10 : Signaux ATD au cours de la décomposition thermique sous air des hydrotalcites $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$

Figure II-11 : Suivi par DRX de la calcination sous air de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT

Figure II-12 : Suivi par DRX de la calcination sous air de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT entre 20° et 218°C

Figure II-13 : Suivi par DRX de la calcination sous air de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT entre 20° et 300°C

Figure II-14 : Suivi par infrarouge in situ de la calcination des solides (a) Zn_6Al_2 HT, (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT, (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT et (d) Cu_6Al_2 HT

Figure II-15 : Schéma représentant les bandes de vibration infrarouge des liaisons dans une structure hydrotalcite au cours de son évolution en fonction de la température de la calcination (les chiffres représentent les nombre d'onde des vibrations en cm^{-1})

Figure II-16: Modèle de décomposition thermique d'un hydrotalcite à base de Cu, Zn et Al. A : structure du précurseur solide, B : perte de l'eau en interfeuille et des groupes hydroxyles des feuillets, C : formation des zones amorphes et granulaires, D : formation des oxydes CuO et des spinelles de type ZnAl_2O_4

Figure II-17 : Diffractogrammes RX des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°C (*481548: CuO , °36-1451: ZnO)

Figure II-18: Diffractogrammes RX des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°, 500° et 600°C (*48-1548: CuO, °36-1451: ZnO) [(a) Zn_6Al_2 HT(400-500-600), (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT(400-500-600), (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT(400-500-600) et (d) Cu_6Al_2 HT(400-500-600)]

Figure II-19: Diffractogrammes RX des solides $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT calcinés à 600°C préparés par voie hydrotalcite et par voie classique (*481548: CuO)

Figure II-20: Aires spécifiques des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°, 500° et 600°C

Figure II-21: Clichés MEB des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400 et de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 [(a) Zn_6Al_2 HT400, (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400, (d) Cu_6Al_2 HT400 et (e) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH400]

Figure II-22: Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 et distribution de taille des pores des différents solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ calcinés à 400°C

Figure II-23: Distribution de taille des pores des différents solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 500° et 600°C [(a) $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT500 et (b) $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT600]

Figure II-24: Spectres IR des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°, 500° et 600°C [(a) Zn_6Al_2 HT(400-500-600), (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT(400-500-600), (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT(400-500-600) et (d) Cu_6Al_2 HT(400-500-600)]

Figure II-25 : Spectres UV-Visible des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°C dans la zone spectrale 200-800 nm

Figure II-26 : Spectres RPE enregistrés à -196°C du solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT calciné à différentes températures entre 170° et 600°C

Figure II-27 : Spectres RPE enregistrés à -196°C des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à différentes températures entre 170° et 600°C [(a) Zn_6Al_2 HT(400-500-600), (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT(400-500-600), (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT(400-500-600) et (d) Cu_6Al_2 HT(400-500-600)]

Figure II-28 : Profils RTP des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°C

Figure II-29 : Déconvolution des profils RTP entre 100° et 350°C des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT (x = 2, 4 et 6) calcinés à 400°C [(a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et (c) Cu_6Al_2 HT400]

Figure II-30 : Déconvolution des profils RTP entre 100° et 350°C des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 500°C [(a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT500, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 et (c) Cu_6Al_2 HT500]

Figure II-31 : Déconvolution des profils RTP entre 100° et 350°C des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 600°C [(a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT600, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600 et (c) Cu_6Al_2 HT600]

Figure II-32 : Évolution du taux de conversion de méthanol en fonction de la température en présence des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°C pendant la montée 1 (MT1)

Figure II-33 : Variation du bilan carbone en fonction de la température de réaction des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°C

Figure II-34 : Diffractogrammes des solides $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400 prétraité et après test montée 1 (MT1) [* CuO , + Cu_2O , " Cu et ° ZnO]

Figure II-35 : Spectres RPE enregistrés à -196°C des solides : (a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et (c) Cu_6Al_2 HT400 avant test, prétraités et après test (montée 1)

Figure II-36 : Diffractogrammes des solides : (a) Zn_6Al_2 HT400, (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et (d) Cu_6Al_2 HT400 obtenus après tests catalytiques isothermes à différentes températures (200° , 250° , 300° et 350°C)

Figure II-37 : Courbes TG des solides (a) Zn_6Al_2 HT400, (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et (d) Cu_6Al_2 HT400 obtenus après tests isothermes à différentes températures (200° , 250° , 300° et 350°C)

Figure II-38 : Évolution du taux de conversion du méthanol en fonction de la température en présence des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°C pendant la montée 2 (MT2)

Figure II-39 : Schéma comparatif des valeurs de bilan carbone calculées en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400 après MT1 et MT2

Figure II-40 : Étude comparative des spectres RPE enregistrés à -196°C et des clichés DRX des catalyseurs (a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 et (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et (c) Cu_6Al_2 HT400 après MT1 et MT2

Figure II-41 : Courbes de conversion du méthanol après montée 2 (MT2) des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 500°C en fonction de la température de la réaction

Figure II-42 : Spectres RPE enregistrés à -196°C (à gauche) et les clichés DRX (à droite) des catalyseurs : (a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT500, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 et (c) Cu_6Al_2 HT500 après MT1

Figure II-43 : Courbes de conversion du méthanol après montée 2 (MT2) des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 600°C en fonction de la température de la réaction

Figure II-44 : Spectres RPE enregistrés à -196°C (à gauche) et les clichés DRX (à droite) des catalyseurs : (a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT600, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600 et (c) Cu_6Al_2 HT600 après MT1

Figure II-45 : Évolution des produits secondaires au cours de la montée 2 lors de vaporeformage du méthanol en présence du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500

Figure II-46 : Suivi du test catalytique de vaporeformage du méthanol par IR operando en présence du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 [(a) MT1 et (b) MT2)]

Figure II-47 : Mécanisme réactionnel proposé pour la réaction de vaporeformage du méthanol en présence du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500

Figure II-48 : Comparaison des conversions du méthanol en fonction de la température pour les catalyseurs $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ obtenus par voies classique et hydrotalcite après MT1

Figure II- 49 : Comparaison des compositions gazeuses de CO (%) en fonction de la température pour les catalyseurs $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ obtenus par voies classique et hydrotalcite

Figure II-50 : Évolution du taux de conversion du méthanol en fonction de la température au cours de 10 cycles successifs en présence de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500

Figure II-51 : Diffractogrammes du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 avant test, après test MT2 et après 10 cycles avec (*) CuO , (") Cu^0 , (+) Cu_2O

Figure II-52 : Courbes ATD et TG du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 après 10 cycles de test de vaporeformage du méthanol

Figure II-53 : Spectres RPE du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 après MT2 et après 10 cycles de test de vaporeformage du méthanol

PARTIE I : Synthèse des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ séchés et calcinés

Dans cette partie, la synthèse des catalyseurs massiques sera développée en comparant la voie hydrotalcite et la voie classique. Ensuite, des caractérisations physico-chimiques des catalyseurs seront présentées afin de comprendre les propriétés structurales des solides synthétisés avant la décomposition thermique et la modification/destruction de la structure qui mènent aux oxydes mixtes utilisés en test de vaporeformage du méthanol.

I.1 Synthèse des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$

I.1.1 Synthèse des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ par voie hydrotalcite

Plusieurs méthodes de synthèse existent pour élaborer des hydroxydes doubles lamellaires. La co-précipitation apparaît la technique la mieux adaptée et la plus simple pour la préparation des HDL avec très peu des contraintes expérimentales. Pour notre travail, ce mode de synthèse a été choisi à pH constant en adoptant la voie hydrotalcite. Dans cette méthode de synthèse, tous les cations précipitent simultanément. L'état de cristallinité, la nature et la pureté du matériau élaboré dépendent du contrôle de plusieurs facteurs comme le pH, la nature de l'anion, le rapport $\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}}$, le lavage, le séchage.....

Une première série des solides à base de Cu-Zn-Al a été synthétisée suivant la formule $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2(\text{OH})_{16} \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ avec $x = 0, 2, 4$ et 6 . Dans un premier temps, trois solutions aqueuses de 100 mL ont été préparées : 1- nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 2- nitrate de zinc $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 3- nitrate d'aluminium $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Ensuite, elles ont été mélangées puis additionnées goutte à goutte à 200 mL d'une solution de Na_2CO_3 (1M) sous une agitation magnétique dont le pH est ajusté à 10 par une solution basique de NaOH (2M). Après cette addition, l'agitation est maintenue pour 1 h à 60°C . Ensuite le mélange est placé dans l'étuve à 60°C pendant 24 heures afin de cristalliser lentement la phase hydrotalcite. Une filtration est effectuée suivie d'un lavage du précipité obtenu avec de l'eau déminéralisée chaude (60°C) (1000 mL) afin d'éliminer les ions Na^+ . Le solide ainsi lavé est séché à 60°C pendant 48 heures et finalement broyé avant d'être caractérisé. Les différents échantillons sont synthétisés avec un rapport atomique en aluminium de $x_0 = \text{Al}^{3+} / (\text{Cu}^{2+} + \text{Zn}^{2+} + \text{Al}^{3+})$ égal à 0,25 ($\text{M}^{\text{II}}/\text{M}^{\text{III}} = 3$). Ils sont nommés $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{HT}$, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{HT}$, $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{HT}$, $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{HT}$, la terminologie HT signifie que les échantillons sont préparés par voie hydrotalcite.

I.1.2 Synthèse du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{OH}$ par voie classique

Pour vérifier le choix de la voie hydrotalcite et juger sur les performances des échantillons préparés par cette voie, un hydroxyde mixte métallique de Cu associé à Zn et Al, dans les proportions atomiques 4/2/2, a été synthétisé par voie classique selon le mode opératoire qui suit :

100 ml respectifs d'une solution d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en quantités appropriées, sont mélangés puis ajoutés goutte à goutte à 200 ml d'eau distillée à température ambiante. Le pH est stabilisé à 10 par addition d'une solution de soude (2M) sous agitation magnétique. Le mélange est maintenu sous agitation pendant 1 heure,

ensuite le précipité formé est filtré, lavé et séché à 60°C . Le solide obtenu est ensuite broyé et nommé $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{OH}$ avec la terminologie OH signifiant la synthèse par voie classique.

Dans la partie suivante, plusieurs caractérisations physico-chimiques ont été effectuées pour mettre en évidence la formation de la structure hydrotalcite et pour comparer entre cette voie et la voie classique.

PARTIE II : Étude des solides séchés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT par les différentes méthodes physico-chimiques

Les descriptions des différentes techniques de caractérisation physico-chimiques ainsi que les conditions opératoires utilisées pour effectuer les analyses sont présentées en annexes.

II.1 Étude des solides séchés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT

II.1.1 Analyse élémentaire des espèces chimiques et mesure de la surface spécifique des échantillons $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés

Les pourcentages molaires expérimentaux et théoriques des différents métaux constituant les solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT ainsi que les valeurs expérimentales des surfaces spécifiques sont regroupés dans le Tableau II-1. Le solide Zn_6Al_2 HT présente une aire spécifique de $88 \text{ m}^2/\text{g}$. La substitution de Zn^{2+} par Cu^{2+} entraîne une diminution de l'aire spécifique des solides. Le solide synthétisé par voie classique $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH présente une surface spécifique de $47 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ qui est très proche de son homologue hydrotalcite $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT.

D'autre part, pour chaque solide, les valeurs expérimentales des pourcentages massiques des trois constituants principaux Cu, Zn et Al sont très proches de celles attendues théoriquement, ce qui signifie que la synthèse des solides a été effectuée correctement sans perte de matière lors des différentes étapes de synthèse des solides (lavage, séchage...). Ainsi, le rapport $M^{\text{II}}/\text{Al}^{3+} = 3$ souhaité est bien respecté.

Tableau II-1 : Compositions chimiques expérimentales et théoriques ainsi que les aires spécifiques des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ séchés

Échantillon	% Zn Exp	% Cu Exp	% Al Exp	% Zn Théo	%Cu Théo	%Al Théo	Zn/Al Exp	Cu/Zn Exp	Cu/Al Exp	(Cu+Zn)/Al Exp	S_{BET} $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$
Zn_6Al_2 HT	47,73	--	6	46,14	--	6,34	3,10	--	--	3,1	88
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT	30,37	13,69	7	30,9	15	6,38	1,91	0,46	0,89	2,8	64
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT	15,29	28,19	6	15,52	30,31	6,41	0,99	1,89	1,88	2,87	43
Cu_6Al_2 HT	--	47,4	6	--	45,41	6,44	--	--	3,64	3,64	66

II.1.2 Analyse par Diffraction de Rayons X des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés

Les diffractogrammes de rayons X des solides séchés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT sont reportés dans la Figure II-1. Conformément à la fiche JCPDS n° 37-0629, ces diffractogrammes révèlent des pics de diffraction de la phase hydrotalcite aux angles de diffraction $2\theta = 11,6 ; 23,4 ; 34,6$ et $60,1^\circ$ qui correspondent aux plans réticulaires (003), (006), (009) et (110), respectivement. En outre, le changement au niveau des intensités des pics d'un échantillon à un autre indique la présence de différents degrés de cristallinité et d'ordre structural quand la composition cationique varie. Par ailleurs, la phase $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (JCPDS n° 01-0360) a été identifiée pour le solide Zn_6Al_2 HT. Tandis que, pour les échantillons à fortes teneurs en cuivre ($\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT et Cu_6Al_2 HT), la présence d'une seconde phase de type « malachite », $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$, est également révélée (JCPDS n° 41-1390).

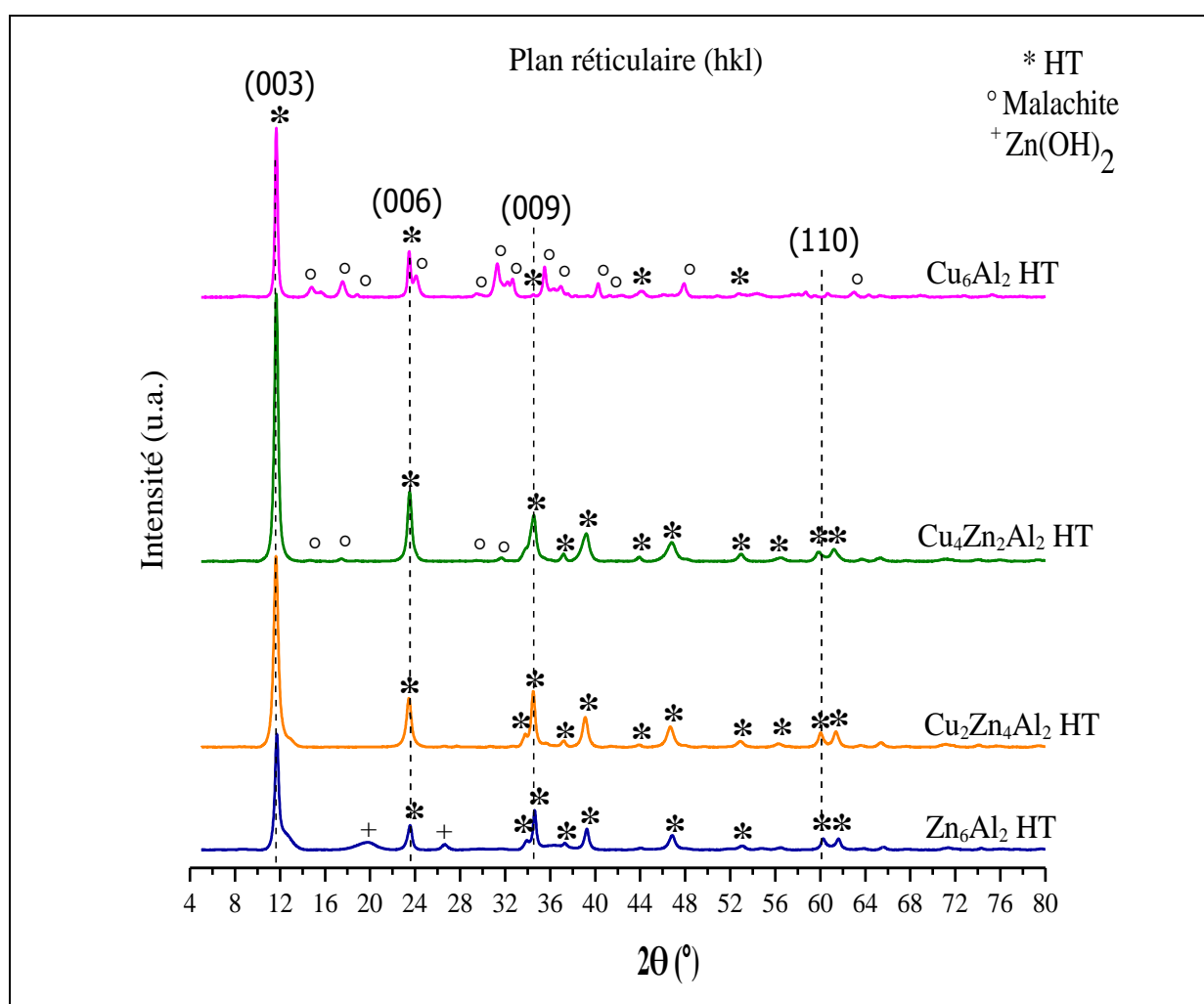


Figure II-1 : Diffractogrammes des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés (* 37-0629: Hydrotalcite [$\text{Cu}_3\text{Zn}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]; ° 41-1390: Phase malachite; + 01-0360: $\text{Zn}(\text{OH})_2$)

La formation de cette phase malachite peut être expliquée d'après la littérature par les différents points suivants :

- Le rapport $\text{Cu}/\text{Zn} > 1$ pour $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{HT}$, or la formation d'une phase hydrotalcite pure dans les composés $\text{CuM}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}$ nécessite un rapport $\text{Cu}:\text{M}^{\text{II}}$ plus petit ou égal à 1,
- L'utilisation de Na_2CO_3 comme agent précipitant au lieu d'un mélange de NaOH et de Na_2CO_3 ,
- La faible teneur en aluminium : les analyses élémentaires ont montré que le pourcentage d'aluminium ne dépasse pas les 7% dans $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{HT}$ et $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{HT}$. Or, l'obtention de la phase pure hydrotalcite par co-précipitation n'est accessible qu'avec 30% ou plus d'aluminium,
- Les exigences de coordination de Cu^{2+} , en provoquant des distorsions Jahn-Teller dans les couches brucite, ce qui déstabilise la structure hydrotalcite, [Behrens et al., (2010)]
- Le lavage pour éliminer les ions nitrates et le sodium détruit partiellement la phase hydrotalcite en formant la phase malachite, [Busetto et al., (1984)]

Pour une structure cristallisant en symétrie 3R rhomboédrique comme l'hydrotalcite, les paramètres cristallographiques à prendre en compte sont le paramètre "a" ($b = a$) et le paramètre $c = 3c'$ (où "c" est l'épaisseur d'une couche constituée par une feuille de type brucite et une couche intermédiaire) comme le montre la Figure II-2. Comme nous l'avons déjà présenté dans la partie bibliographique, le paramètre "a" représente la distance moyenne cation-cation dans les couches de type brucite, il est calculé à partir du plan réticulaire (110) suivant : $a = 2 \times d(110)$. D'autre part, le paramètre "c" est donné par la formule suivante : $c = 3 \times d(003) = 6 \times d(006)$. Ces paramètres peuvent être déterminés en connaissant les plans réticulaires (hkl) et la distance réticulaire d_{hkl} et leurs valeurs sont regroupées dans le Tableau II-2 pour les quatre échantillons.

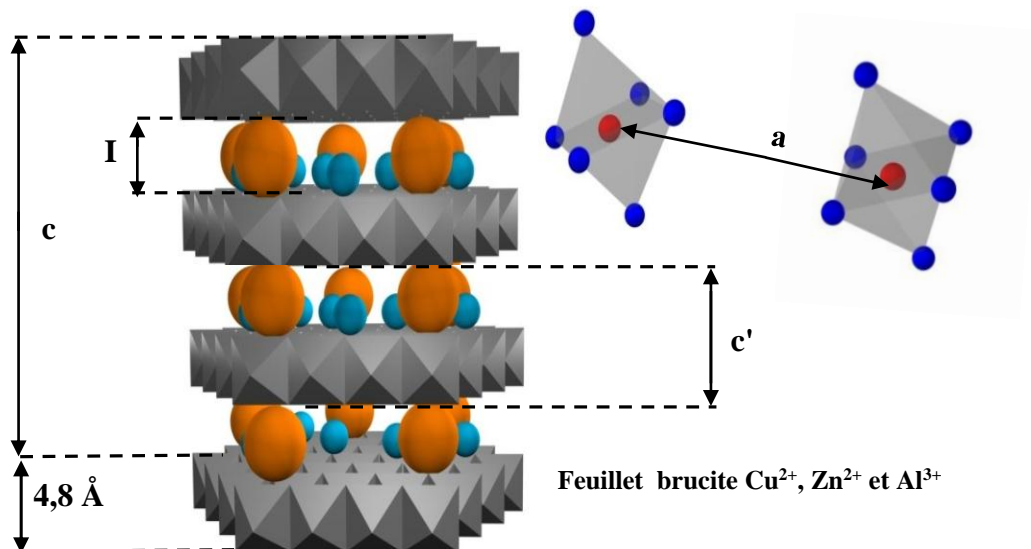


Figure II-2 : Schéma représentatif de paramètres de la structure lamellaire

Tableau II-2 : Paramètres de maille “a” et “c” des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés

Échantillon	110			003			006					r = Cu/Cu+Zn
	2 θ	d	a (Å)	2 θ	d	c (Å)	2 θ	d	c (Å)	Cmoyenne	c'moyenne	
Zn ₆ Al ₂ HT	60,262	1,534	3,069	11,721	7,544	22,632	23,552	3,774	22,646	22,639	7,546	--
Cu ₂ Zn ₄ Al ₂ HT	60,039	1,539	3,079	11,644	7,593	22,781	23,454	3,790	22,740	22,760	7,586	0,33
Cu ₄ Zn ₂ Al ₂ HT	59,844	1,544	3,088	11,67	7,576	22,73	23,519	3,779	22,677	22,703	7,567	0,67
Cu ₆ Al ₂ HT	60,668	1,525	3,050	11,673	7,574	22,725	23,473	3,786	22,721	22,723	7,574	--

Le changement du paramètre “a” doit être relié directement aux variations dans l’épaisseur de la couche cationique de type brucite. Le pic observé proche de $2\theta = 60^\circ$ correspond au plan réticulaire (110) de la structure hydrotalcite et il permet de déterminer la valeur du paramètre “a”. La Figure II-3 présente le domaine de $2\theta : 59-61^\circ$ qui concerne la raie de diffraction du plan réticulaire (110). Cette raie est déplacée vers les valeurs les plus faibles de 2θ quand Zn est substitué par Cu. Selon le Tableau II-2, les variations du paramètre “a” sont faibles à cause des rayons ioniques similaires de Cu^{2+} (0,69Å) et Zn^{2+} (0,73Å) hexa-coordinés [Busetto et al., (1984)]. Nous pourrions nous attendre à un décalage de cette raie vers les valeurs de 2θ les plus élevées lorsque l’on substitue le Zn^{2+} par un cation de rayon plus faible Cu^{2+} . Cependant la présence d’autres phases détectées ou non par DRX (malachite..) et les exigences de coordination de Cu^{2+} entraînent des distorsions dans les feuillets brucite et conduisent à une évolution croissante de la distance cation-cation lors de la substitution de Zn par Cu. En effet, des ions comme Cu^{2+} forment des composés caractérisés par la présence de l’effet coopératif de Jahn-Teller qui montre que la déformation de la structure de coordination conduit à un gain d’énergie. Dans les hydrotalcites, tant que le rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{M}^{\text{II}}$ est inférieur ou égal à 1, les cations Cu^{2+} sont séparés l’un de l’autre dans les couches brucite et le cuivre s’organise dans une coordination octaédrique typique sans distorsion. Alors quand ce rapport est supérieur à 1, les ions Cu^{2+} peuvent être situés dans un octaèdre distordu. Les ions Al^{3+} restent éloignés l’un de l’autre à cause de la répulsion des charges positives. Selon Brindley et Kikkawa, pour Al_x avec x supérieur à 0,33; l’augmentation des Al octaédriques voisins conduit à la formation des $\text{Al}(\text{OH})_3$ (non détectés par DRX) [Brindley et Kikkawa, (1979)].

Le nombre, la taille, l’orientation et la force des liaisons entre les anions et les groupes hydroxyles des couches de type brucite déterminent l’épaisseur de la couche interlamellaire. Cette épaisseur correspond à la différence entre “c” et 4,8Å (épaisseur d’une couche de type brucite). La substitution de Zn^{2+} par Cu^{2+} entraîne une légère augmentation de la valeur de “c” et de “c’” (Tableau II-2). Nos résultats sont différents de ceux de Busetto et al. qui ont considéré que le rapport $r = \text{Cu}/\text{Cu}+\text{Zn}$ proche de 0,5 est le meilleur pour l’obtention d’une phase ternaire pure. Ils ont montré que pour $0 < r < 0,5$, domaine où la phase hydrotalcite est pure, “a” et “c” diminuent avec l’augmentation du rapport r. Pour des valeurs r comprises entre 0,5 et 0,9; là où la phase hydrotalcite est accompagnée par la phase malachite, les paramètres “a” et “c” varient légèrement. Quand r devient supérieur à 0,9; seule la phase malachite est obtenue [Busetto et

al., (1984)]. Dans notre cas, la valeur de r est égal à 0,667 pour le solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT. De ce fait, la présence de la phase malachite détectée par DRX peut s'expliquer.

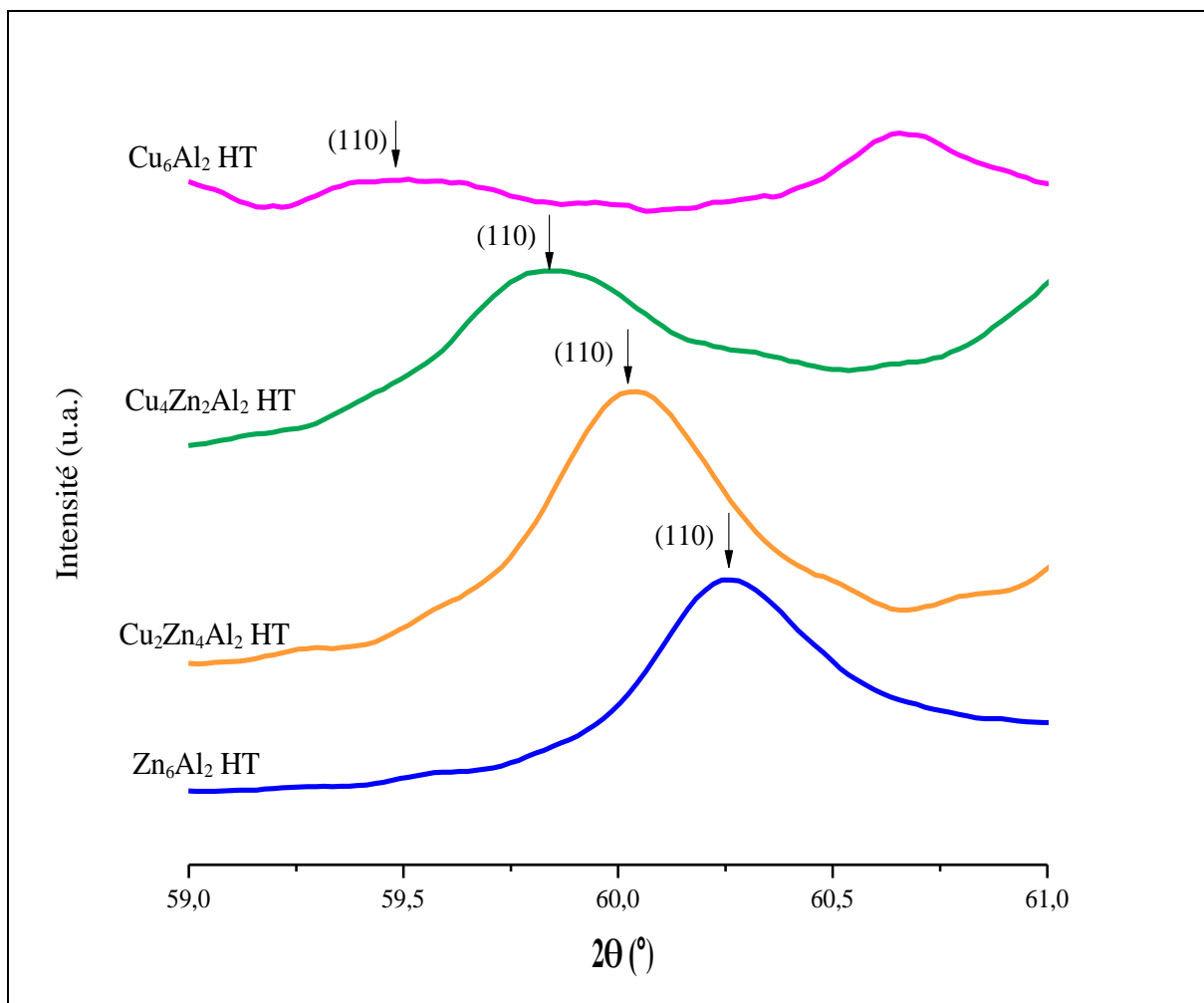


Figure II-3 : Diffractogrammes RX des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés pour le domaine des 2θ allant de 59° à 61°

La couche brucite possède une épaisseur de $4,8 \text{ \AA}$, d'après la formule $c = (4,8 \times 3) + (3 \times I)$, on peut estimer une distance interfeuille I proche de 3 \AA . Cette valeur de 3 \AA comme distance interfeuille est en accord avec la présence des anions carbonates. Ceux-ci se trouvent dans un plan parallèle aux feuillets de type brucite [Cavani et al., (1991)].

En outre, les résultats obtenus grâce à la DRX peuvent fournir des informations sur l'espace interfeuille. L'asymétrie et l'épaule de la première raie de diffraction environ située à $2\theta = 11,4^\circ$ peuvent expliquer l'hétérogénéité de la distance spatiale des interfeuillets des hydrotalcites. Durant la construction de la phase hydrotalcite, d'autres anions comme NO_3^- (des précurseurs) et OH^- (solution aqueuse) peuvent être insérés dans l'espace interfeuille. Certainement, ces incorporations altèrent la distance des interfeuillets, puisque la substitution des anions CO_3^{2-} par NO_3^- conduit à une augmentation dans la largeur de ces interfeuillets traduite par un épaulement vu en DRX [Gennequin, (2008)].

Le diffractogramme RX du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{OH}$ synthétisé par voie classique est présenté sur la Figure II-4.

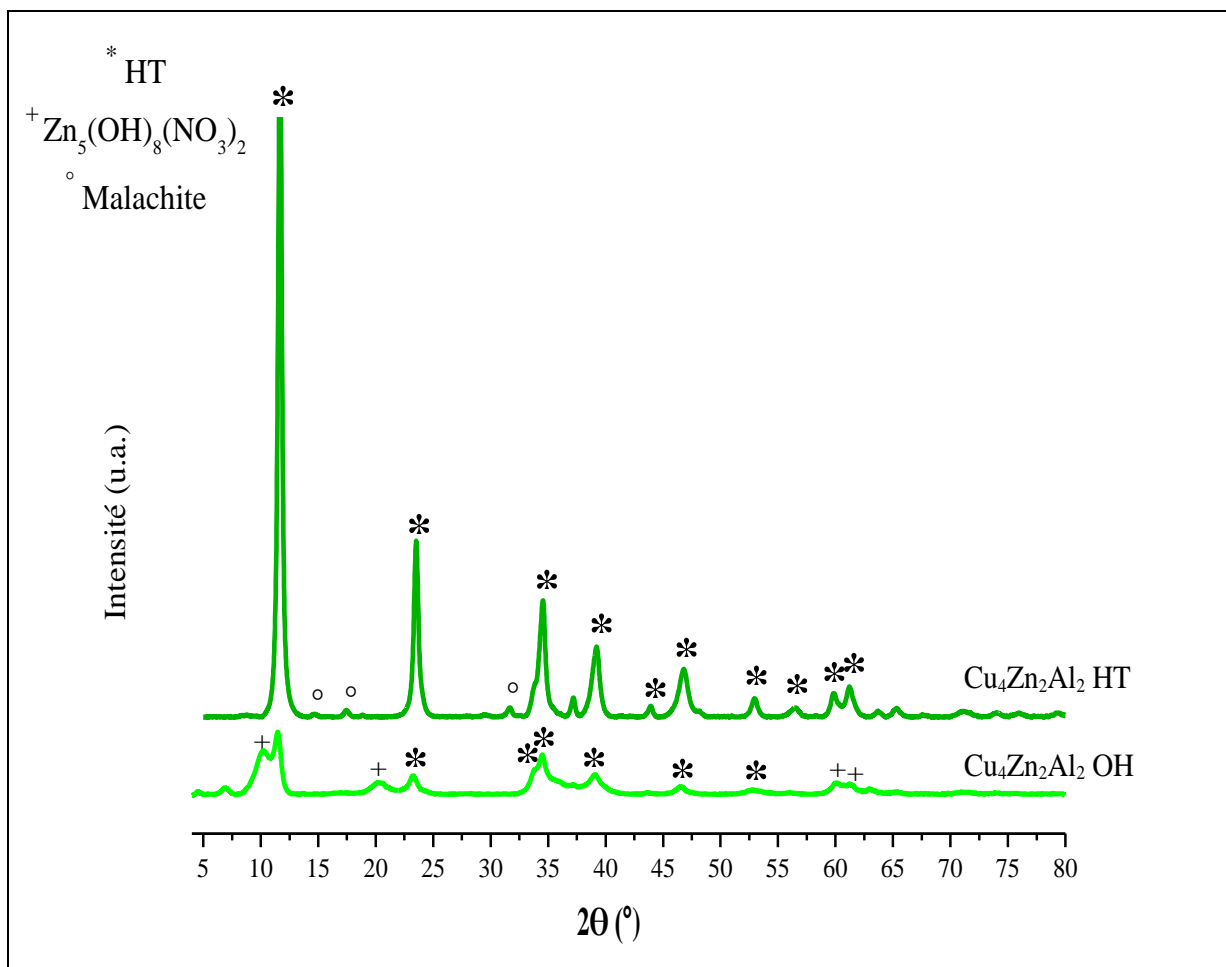


Figure II-4 : Diffractogrammes RX des solides $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH séchés

Les informations apportées par ce diffractogramme montrent des pics de diffraction correspondants à la phase $\text{Zn}_5\text{OH}_8(\text{NO}_3)_2$ (JCPDS n° 25-1028), ce qui est en accord avec une synthèse par voie classique caractérisée par l'absence de carbonates permettant de construire l'espace interfeuillet et par l'absence de phase de maturation. Cependant, des pics de faible intensité correspondants à la phase hydrotalcite ont été observés. Ceci signifie que le solide contient une phase hydrotalcite mal cristallisée. Par ailleurs, les pics à $2\theta \approx 60^\circ$ sont peu intenses et ne permettent pas d'accéder à la distance cation-cation confirmant la faible cristallisation de la structure lamellaire.

II.1.3 Étude par microscopie électronique à balayage des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT (MEB)

Pour donner suite aux analyses par diffraction des rayons X, une étude morphologique des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ a été réalisée par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure II-5). Les clichés MEB des solides $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{HT}$ (Figure II-5 (a)) et $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{HT}$ (Figure II-5 (b)) présentent des cristaux minces et bien développés en forme de plaquette, ce qui suppose la formation d'une structure lamellaire. Ces cristaux forment des empilements

homogènes et denses en accord avec une structure hydrotalcite. Les échantillons $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT (Figure II-5 (c)), Cu_6Al_2 HT (Figure II-5 (d)) possèdent une structure lamellaire moins dense, ceci met en évidence l'hétérogénéité de différentes formes de la structure hydrotalcite et éventuellement peut être relié à la présence de la phase malachite détectée par DRX.

Concernant le solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH préparé par voie classique, le cliché (e) met en évidence l'absence de phase de type hydrotalcite et la présence d'une structure désordonnée, mal cristallisée.

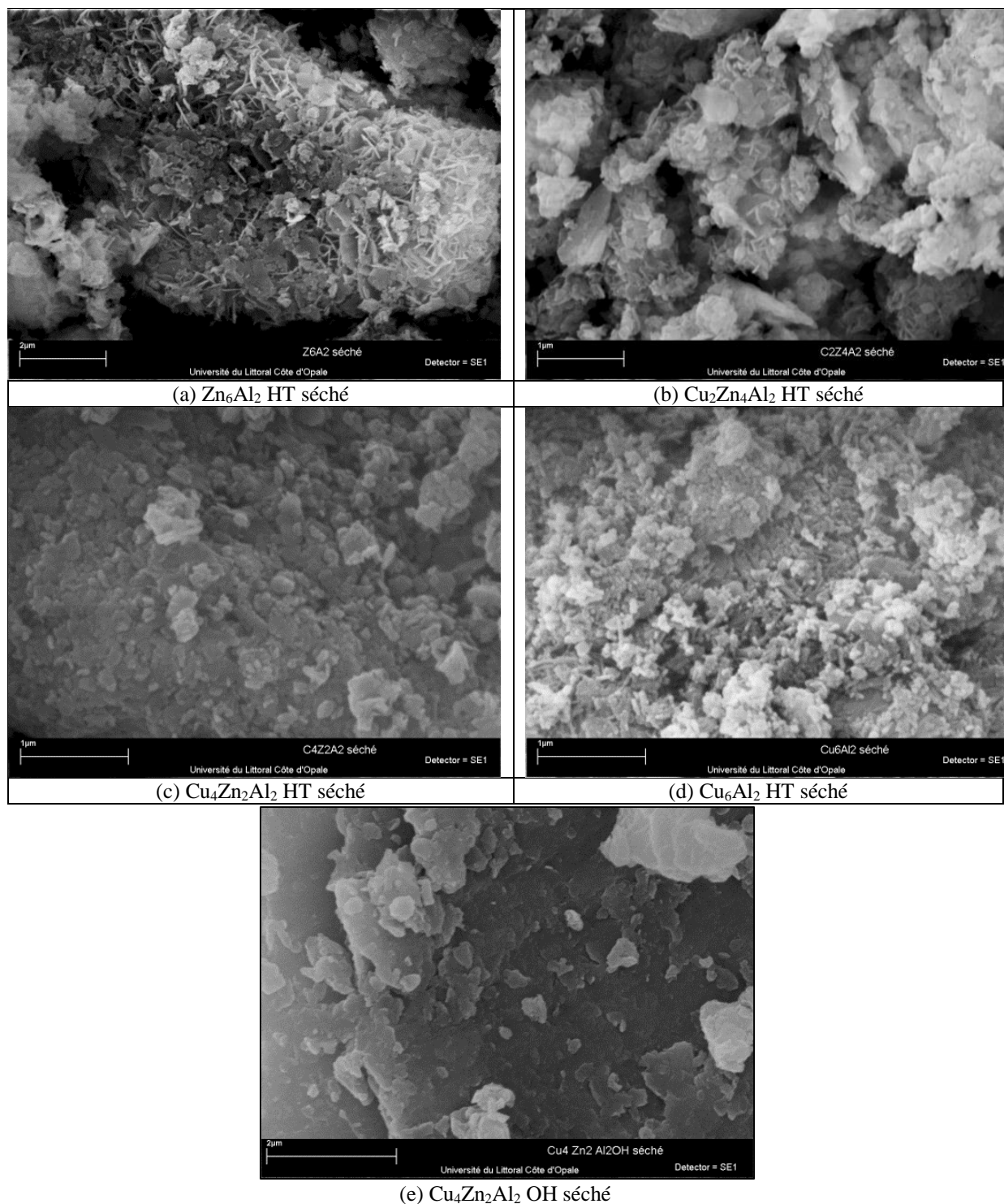


Figure II-5 : Clichés MEB des échantillons séchés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT [(a) Zn_6Al_2 HT séché, (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT séché, (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT séché, (d) Cu_6Al_2 HT séché et (e) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH séché]

II.1.4 Analyse par spectroscopie ultraviolet visible des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés

Les solides séchés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ ont été analysés par UV-Vis en réflexion diffuse dans la zone spectrale 200-800 nm et les spectres obtenus sont reportés dans la Figure II-6. Les spectres de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{HT}$, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{HT}$ et $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{HT}$ montrent deux zones d'absorption importantes, la première entre 210 et 300 nm et la deuxième plus large entre 700 et 800 nm. La bande large située entre 700 et 800 nm peut être attribuée à l'ensemble des transitions d-d ($d_z^2 \rightarrow d_{x^2-y^2}$, $d_{xz}-yz \rightarrow d_{x^2-y^2}$ et $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$) qui se produit quand les ions Cu^{2+} (configuration électronique $3d^9$) se trouvent dans une symétrie octaédrique distordue. Le réarrangement électronique du Cu(II) à l'état fondamental dans un champ octaédrique est $(t_{2g}^6 e_g^3)$ ce qui correspond au terme 2E_g . La configuration électronique à l'état excité est $t_{2g}^5 e_g^4$ et correspond au terme $^2T_{2g}$. Ainsi, une seule transition électronique sera possible ($^2E_g \rightarrow ^2T_{2g}$). Cette transition est caractérisée par la bande large observée vers 700 et 800 nm [Velu et al., (2000)] [Turco et al., (2004), a] [Janas et al., (2009)].

Les bandes situées à 220 et 250 nm caractérisent les transferts de charge entre Cu^{2+} et O^{2-} ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$). Elles sont absentes pour le solide $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{HT}$. La bande vers 630 et 660 nm peut être attribuée à des transitions électroniques d-d de l'ion Cu^{2+} en structure octaédrique. Ainsi, les résultats des analyses UV-Visible sont en accord avec la géométrie des cations dans une structure hydrotalcite et confirment la présence d'un environnement octaédrique pour les ions Cu^{2+} .

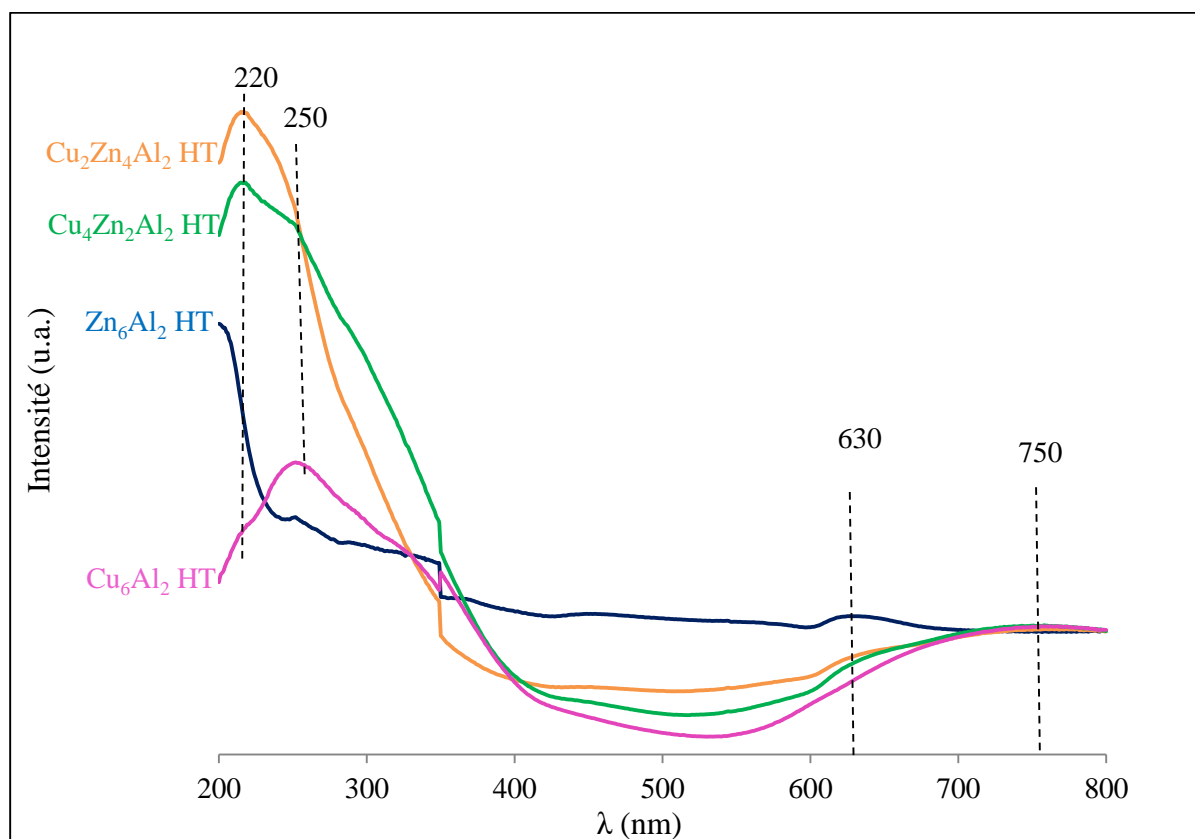


Figure II-6 : Spectres UV-Visible des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ dans la zone spectrale 200-800 nm

II.1.5 Analyse par résonance paramagnétique électronique des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés

La Résonance Paramagnétique Électronique se présente comme une technique permettant l'étude de l'environnement d'espèces ayant un ou plusieurs électrons non appariés, particulièrement pour les ions de métaux de transition comme le cuivre qui fait l'objet de notre étude. L'ion Cu^{2+} est paramagnétique de configuration électronique ($3d^9 4s^0$). Il a un spin électronique $S = 1/2$ et un spin nucléaire $I = 3/2$, une interaction entre le spin nucléaire et le spin électronique est possible. Ce couplage électron-noyau est dit hyperfin. Cette interaction électron-noyau se manifeste dans l'hamiltonien de spin par l'ajout d'un terme qui fait intervenir le tenseur de couplage hyperfin A [Abragam., (1951)].

$$\mathcal{H} = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S}$$

Les valeurs propres du tenseur A seront A_x , A_y et A_z . Suivant que la symétrie est totale, axiale ou orthorhombique, les valeurs propres seront $A_x = A_y = A_z = A_{\text{iso}}$, $A_x = A_y = A_{\perp} \neq A_z = A_{\parallel}$ et $A_x \neq A_y \neq A_z$, respectivement.

Les spectres RPE des échantillons $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT et Cu_6Al_2 HT enregistrés à -196°C montrent une superposition de deux signaux (Figure II-7).

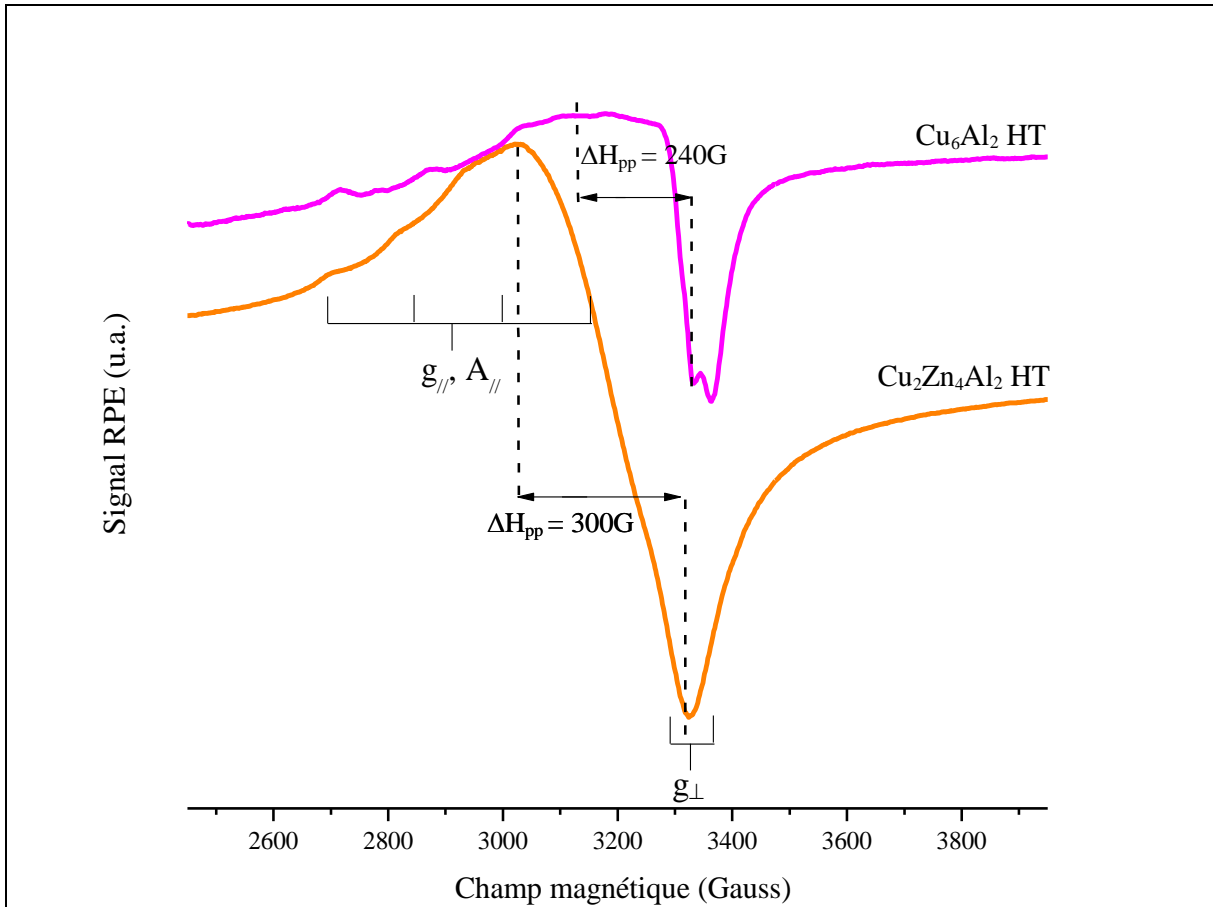


Figure II-7 : Spectres RPE des solides séchés $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT et Cu_6Al_2 HT enregistrés à -196°C

Le premier signal, ayant une structure hyperfine comporte quatre raies ($2I + 1$ avec $I = 3/2$) est caractéristique des ions Cu^{2+} isolés en symétrie axiale. Ce signal présente des composantes parallèles et perpendiculaires qui sont regroupés dans le Tableau II-3. Le second signal est un signal large et isotrope, centré à $g_{\text{iso}} = 2,14$; $\Delta H_{\text{pp}} \sim 240$ G pour Cu_6Al_2 HT et à $g_{\text{iso}} = 2,14$; $\Delta H_{\text{pp}} \sim 300$ G pour $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT. Il est attribué à des petits agrégats d'ions cuivre (II).

Tableau II-3 : Paramètres RPE des composantes parallèles et perpendiculaires des signaux de cuivre des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés (nd : non déterminé)

Échantillon	$g_{//}$	$A_{//}$	g_{\perp}	Intensité (I/m _{cata})	Symétrie
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT	2,392	117	2,064	304	pyramide à base carré
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT	nd	nd	nd	nd	nd
Cu_6Al_2 HT	2,32	160	2,057	137	Octaédrique

Le spectre RPE de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT obtenu est mal résolu, les paramètres RPE ne peuvent pas être exploités correctement. Ce résultat s'explique par le fait que les ions Cu^{2+} présents dans ce solide forment des grosses particules proches les unes des autres et créent de fortes interactions dipolaires, ce qui rend difficile leurs détections par RPE. Concernant le solide Zn_6Al_2 HT, le spectre RPE ne donne pas de signal puisque Zn^{2+} (ayant la configuration électronique $3d^{10}$) est diamagnétique, alors il n'est pas détecté en RPE.

Dans le but de confirmer l'attribution des deux signaux décrits ci-dessus, nous avons effectué des calculs théoriques (simulations) des signaux RPE en se basant sur les données théoriques décrites ci-dessous. La Figure II-8 reporte les deux signaux calculés avec leur sommation. À titre de comparaison, les spectres expérimentaux ont été additionnés sur la figure.

Le signal anisotrope de symétrie axiale qui est attribué aux espèces Cu^{2+} situées sur des sites octaédriques a été calculé théoriquement à partir de :

- **Paramètres H :**

- $g(x) = 2,04$; $g(y) = 2,04$ et $g(z) = 2,34$ avec $S = 1/2$
- $A(x-x) = 33$ G; $A(y-y) = 33$ G et $A(z-z) = 145$ G

- **Paramètres S :**

Rapport Lorentzien/Gaussien = 0,3 ; $x_{\text{détection}} = 70$ G; $y_{\text{détection}} = 70$ G et $z_{\text{détection}} = 90$ G

Le signal isotrope correspondant aux ions Cu^{2+} sous forme des petits agrégats (clusters) a été calculé théoriquement à partir de :

- **Paramètres H :**

- $g(x) = 2,135$; $g(y) = 2,135$ et $g(z) = 2,135$ avec $S = 1/2$,

- **Paramètres S :**

Rapport Lorantzien/Gaussien= 0,3 ; $x_{\text{detection}} = 210 \text{ G}$; $y_{\text{detection}} = 210 \text{ G}$ et $z_{\text{detection}} = 210 \text{ G}$

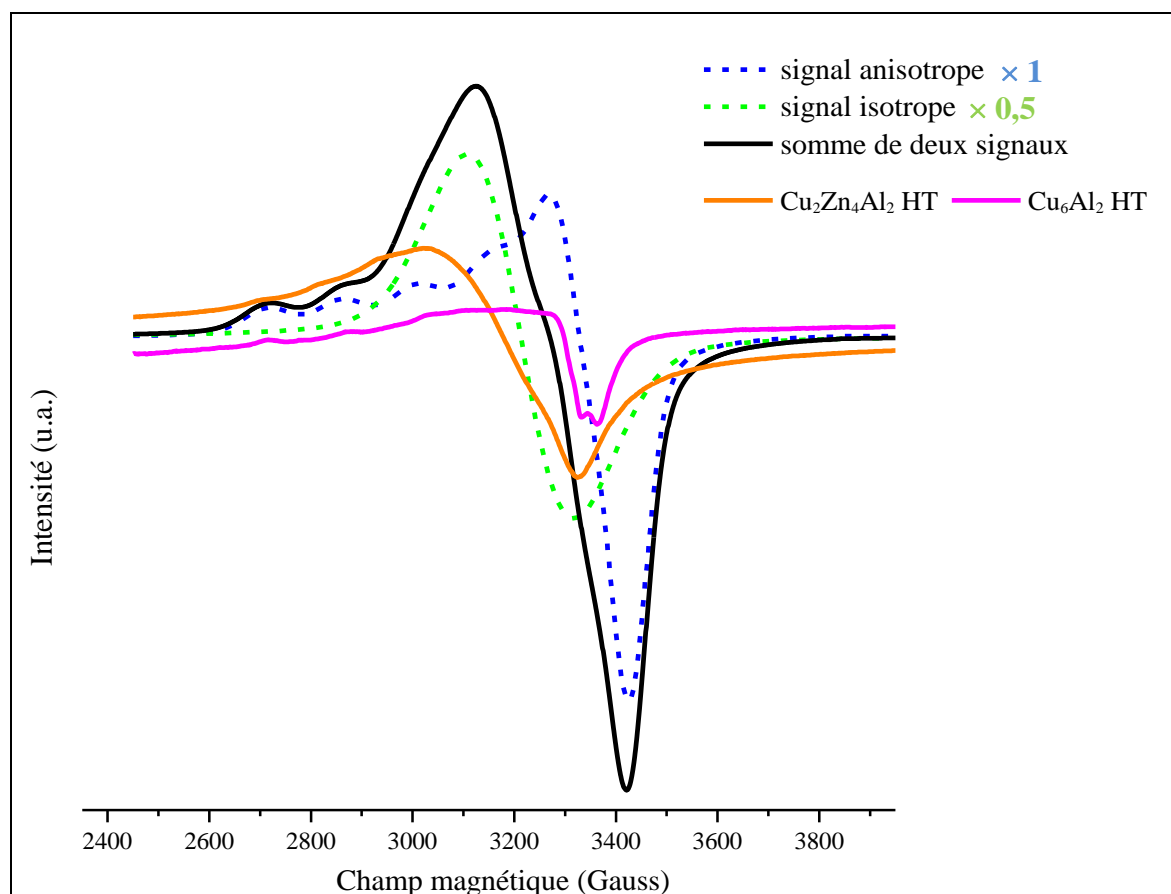


Figure II-8 : Signaux RPE, isotrope et anisotrope, calculés par simulation avec la représentation de leur sommation

L'intensité du signal isotrope a été multipliée par facteur 0,5 et celle du signal anisotrope par facteur 1. Ensuite, les deux signaux ont été additionnés pour obtenir un seul signal résultant. Par comparaison entre les spectres expérimentaux et théoriques (Figure II-8), on peut observer une similarité parfaite entre le signal calculé et expérimental. D'autre part, le calcul théorique de g_{iso} du signal hyperfin donne la valeur de 2,14 selon la formule suivante : $g_{\text{iso}} = 1/3(2 \times g_{\perp} + g_{\parallel}) = 1/3(2 \times 2,04 + 2,34) = 2,14$. Or, le signal isotrope est encore centré sur $g = 2,14$, ce qui signifie que les ions Cu^{2+} correspondants aux deux signaux occupent les mêmes sites et il se peut qu'un équilibre persiste entre les deux types.

Dans la littérature, une malachite $\text{Cu}_2(\text{CO})_3(\text{OH})_2$ synthétisée (amorphe) donne un signal symétrique centré à $g \sim 2,055$ avec $\Delta H = 600 \text{ G}$ et une malachite naturelle (cristallisée) donne ce signal à $g = 2,007$ avec $\Delta H = 50 \text{ G}$ [Nassrallah-Aboukaïs et al., (1998)]. La malachite est constituée d'un dimère de deux ions paramagnétiques Cu^{2+} , et quand ils sont suffisamment proches, un couplage entre leurs deux électrons célibataires peut se produire. Chaque électron ayant un spin $S=1/2$, cela conduit à deux états : un état singulet diamagnétique ($S=0$) et un état triplet paramagnétique ($S=1$). Pour nos échantillons $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2 \text{ HT}$ et $\text{Cu}_6\text{Al}_2 \text{ HT}$ renfermant la

phase malachite détectée par DRX, le signal RPE attribué aux ions Cu^{2+} logés dans cette phase n'a pas pu être identifié indiquant l'absence de dimères dans un état triplet.

Selon le Tableau II-3, la valeur de $g_{//}$ reste presque constante, alors que la valeur de $A_{//}$ augmente quand Cu^{2+} remplace Zn^{2+} dans la structure hydrotalcite. La valeur de $A_{//}$ dépend de la symétrie du site où sont localisés les ions Cu^{2+} ainsi que le nombre de liaisons qui les entourent. Une augmentation de la valeur de $A_{//}$ révèle une augmentation au niveau du nombre des liaisons avec les ligands qui entourent les ions Cu^{2+} . Ainsi, pour le solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT, les résultats RPE permettent de conclure que la symétrie des ions Cu^{2+} est de type pyramide à base carré. Pour le solide Cu_6Al_2 HT, la symétrie est de type octaédrique. Par ailleurs, l'augmentation de la quantité de cuivre dans cet échantillon conduit à la formation d'agglomérats non détectables en RPE (interactions dipolaires) et contribue à la diminution de l'intensité du signal relatif aux ions Cu^{2+} isolés.

II.1.6 Analyse par spectroscopie Infrarouge des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés

Les hydrotalcites de formule $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ contiennent des groupes hydroxyles liés d'une part aux cations (Cu, Zn et Al) et d'autre part aux molécules d'eau et des anions dans un espace interfeuillet. Ainsi, l'étude des hydrotalcites par spectroscopie infrarouge est très utile puisqu'une telle structure peut être caractérisée par trois types de vibrations, les bandes de vibration des liaisons liées : au groupe hydroxyle, aux octaèdres des feuillet brucite et aux espèces en interfeuillet [Kloprogge et Frost, (1999),a,b], [Hernandez-Moreno et al., (1985)], [Kustrowski et al., (2004)].

Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette technique permet de mettre en évidence la présence des espèces dans l'espace interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Une étude détaillée de la structure vibratoire des hydrotalcites $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ séchés a été réalisée et les spectres IR sont présentés sur la Figure II-9.

Deux modes de vibration sont attribuées aux molécules d'eau dans la structure hydrotalcite : étirement (3445 cm^{-1}) et déformation (1630 cm^{-1}). La position des bandes correspondantes à ces deux modes dépend de la quantité d'eau adsorbée et de la nature du cation échangeable lié à l'eau. Tous les spectres IR (Figure II-9) révèlent la présence d'une bande à environ 3445 cm^{-1} qui correspond à la vibration des groupes hydroxyles avec une faible liaison d'hydrogène. D'autre part, la bande qui est obtenue près de 1643 cm^{-1} correspond à la vibration du mode ciseau des molécules d'eau en interfeuillet qui peuvent être liées aux groupes hydroxyles des cations ou bien à d'autres molécules d'eau adjacentes [Frost et al., (2003), a].

D'autre part, la même bande large centrée à environ 3445 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration des groupes OH en coordination avec Al, Cu et Zn dans les couches brucite. En général, la position de cette bande se déplace vers un plus faible nombre d'onde en remplaçant Zn par Cu. L'épaule observé à environ 3078 cm^{-1} est attribué à une forte liaison de l'eau avec des ions carbonates présents dans l'espace interfeuillet [Frost et al., (2003), a]. Pour Cu_6Al_2 HT, on distingue deux bandes, 3413 et 3321 cm^{-1} qui sont associées aux vibrations Al-OH et Cu-OH, respectivement. Elles sont caractéristiques de la structure malachite. Dans ce cas, on peut dire que les cations aluminium et cuivre constituent des entités séparées. De plus,

une bande de vibration à 1046 cm^{-1} est visible dans le spectre de $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{HT}$. Elle correspond au mode de déformation δOH^- pour une structure malachite [Frost et al., (2007)].

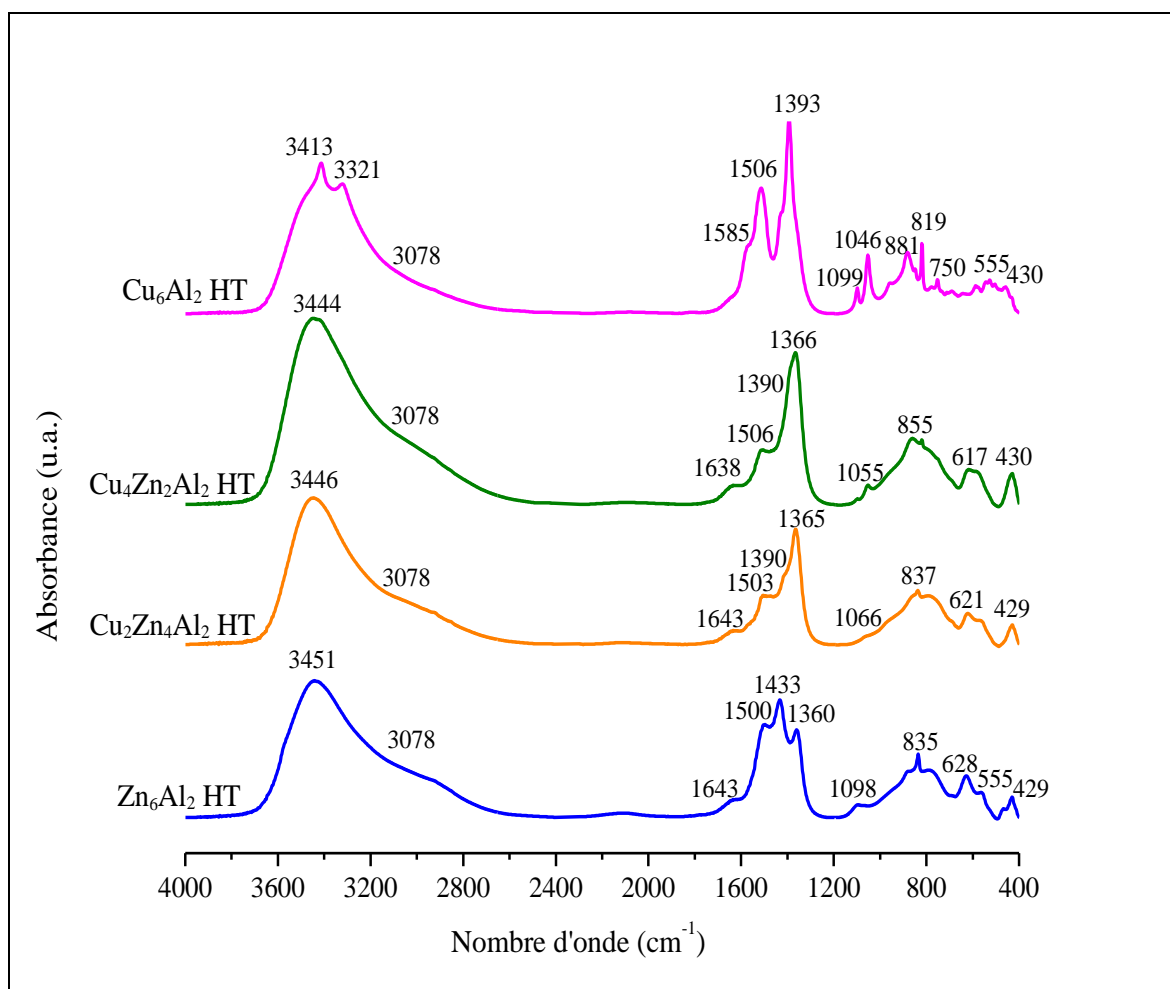


Figure II-9 : Spectres IR des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{ HT}$ séchés

La structure hydrocalcite dépend de la balance entre la charge positive des feuillets et la charge négative des anions en interfeuillets. L'ion carbonate est un triangle plan avec une symétrie D_{3h} . L'analyse théorique du groupe carbonate prédit 4 modes normaux de vibration : mode d'étirement symétrique ν_1 de symétrie A_1' à 1063 cm^{-1} , mode d'étirement asymétrique de symétrie E' à 1415 cm^{-1} , mode de déformation ν_2 hors-plan à 879 cm^{-1} et mode de déformation dans le plan à 680 cm^{-1} . Pour nos échantillons, le mode d'étirement asymétrique des ions carbonates se trouve à des nombres d'onde compris entre 1360 et 1366 cm^{-1} (ces ions sont associés à des groupes de ZnOH), mais il présente un épaulement près de 1390 cm^{-1} pour $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{ HT}$ et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{ HT}$. Une composante supplémentaire est détectable près de 1500 cm^{-1} pour tous les solides. La division apparente de ce mode d'étirement asymétrique résulte d'une forte diminution de la symétrie D_{3h} à une symétrie plus basse comme C_{2v} proposé par Frost et al. Ceci est observé dans le cas où les carbonates et l'eau forment une seule entité, les deux hydrogènes de l'eau sont liés aux deux oxygènes du carbonate [Frost et al., (2003), b]. La bande de vibration à 3078 cm^{-1} est significative du groupement hydroxyle de cette entité. Pour le solide $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{ HT}$, deux modes d'étirement antisymétrique ν_3 des ions carbonates sont observés à 1393 et 1506 cm^{-1} , ils confirment une perte de dégénérescence et caractérisent la

phase malachite, cette observation est aussi confirmée par l'identification de la bande du mode ν_4 à 750 cm^{-1} [Frost et al., (2007)]. En plus, ces deux premières bandes, faiblement visibles dans les spectres de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT, confirment la possibilité de la présence des traces de la phase malachite détectée en DRX pour $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT.

Les bandes 1066 cm^{-1} ($\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT), 1055 cm^{-1} ($\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT) et 1099 cm^{-1} ($\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{HT}$) correspondent au mode d'étirement symétrique ν_1 (interdit) des ions carbonates.

Les ions carbonates devraient également donner lieu à deux autres modes : le mode de déformation hors-plan, toujours très fort dans l'IR et le mode de déformation dans le plan. Les positions de ces deux modes sont assez constantes pour les minéraux carbonatés, dans la gamme $820\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (879 cm^{-1} pour l'ion libre (déformation hors plan) et $650\text{ à }770\text{ cm}^{-1}$ (680 cm^{-1} pour l'ion libre, déformation dans le plan). Dans les spectres IR de nos quatre échantillons, des bandes de vibration ont été trouvées entre 835 et 881 cm^{-1} , qui apparaissent plus importantes lorsque les autres absorptions dans la région sont très plates. Par conséquent, ces bandes sont attribuées au mode de déformation hors plan.

Dans la région inférieure à 1000 cm^{-1} , trois modes IR actifs sont prévus pour la liaison OH-O-métal des couches de type brucite. Les modes IR devraient être divisés en modes transversaux et longitudinaux (TO et LO). Les bandes observées à 617 , 621 et 628 cm^{-1} correspondent au mode A_{2u} vibrationnel de la liaison métal-oxygène, tandis que le doublet, qui se développe parallèlement avec les bandes centrées à 429 et 555 cm^{-1} , peut-être dû aux modes LO et TO des couches brucite avec la symétrie E_u . Les informations données sont substantiellement en accord avec celles rapportées par Xu et Zeng [Xu et Zeng., (2001)], alors qu'elles sont partiellement en désaccord avec celles rapportées par Kagunya et al. [Kagunya et al., (1998)] [Busca et al., (2006)].

Il faut noter que pour tous les spectres IR, l'absence de la multiplicité de la bande forte à 1360 cm^{-1} attribuée au mode d'étirement antisymétrique des ions carbonate met en évidence dans ce cas de l'absence des ions nitrates qui peuvent rester comme résidus de la préparation. Pour le solide Zn_6Al_2 HT, la détection de la bande correspondante à la liaison Zn-OH confirme les résultats de la DRX qui révèle la formation de la phase $\text{Zn}(\text{OH})_2$. L'ensemble de ces résultats met donc bien en évidence la présence des espèces liées à la structure hydrotalcite des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT.

Concernant le solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{OH}$, le spectre IR obtenu (non montré ici) présente des bandes moins intenses que celles de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{HT}$. Une bande à environ 1380 cm^{-1} confirme la présence des nitrates et l'absence des bandes liées aux carbonates, ce qui résulte normalement de la synthèse par voie classique.

II.1.7 Analyses Thermiques Différentielles et Gravimétriques (ATD-ATG) des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés

Afin de comprendre la décomposition des hydrotalcites en oxydes, leurs évolutions thermiques ont été étudiées par ATD-ATG. La Figure II-10 représente les courbes ATD obtenues en fonction de la température de calcination des échantillons séchés. Pour les quatre

solides, trois pics endothermiques A, B et C sont clairement visibles et les pertes de masses associées à ces pics sont données dans le Tableau II-4.

Suivant l'étude bibliographique, la destruction d'une structure hydrotalcite peut se réaliser en quatre étapes : [Kühl et al., (2014)]

- 1- départ de l'eau physisorbée
- 2- départ de l'eau en interfeuillelet en interaction avec les anions
- 3- déshydroxylation des feuillettes
- 4- perte des anions en interfeuillelets

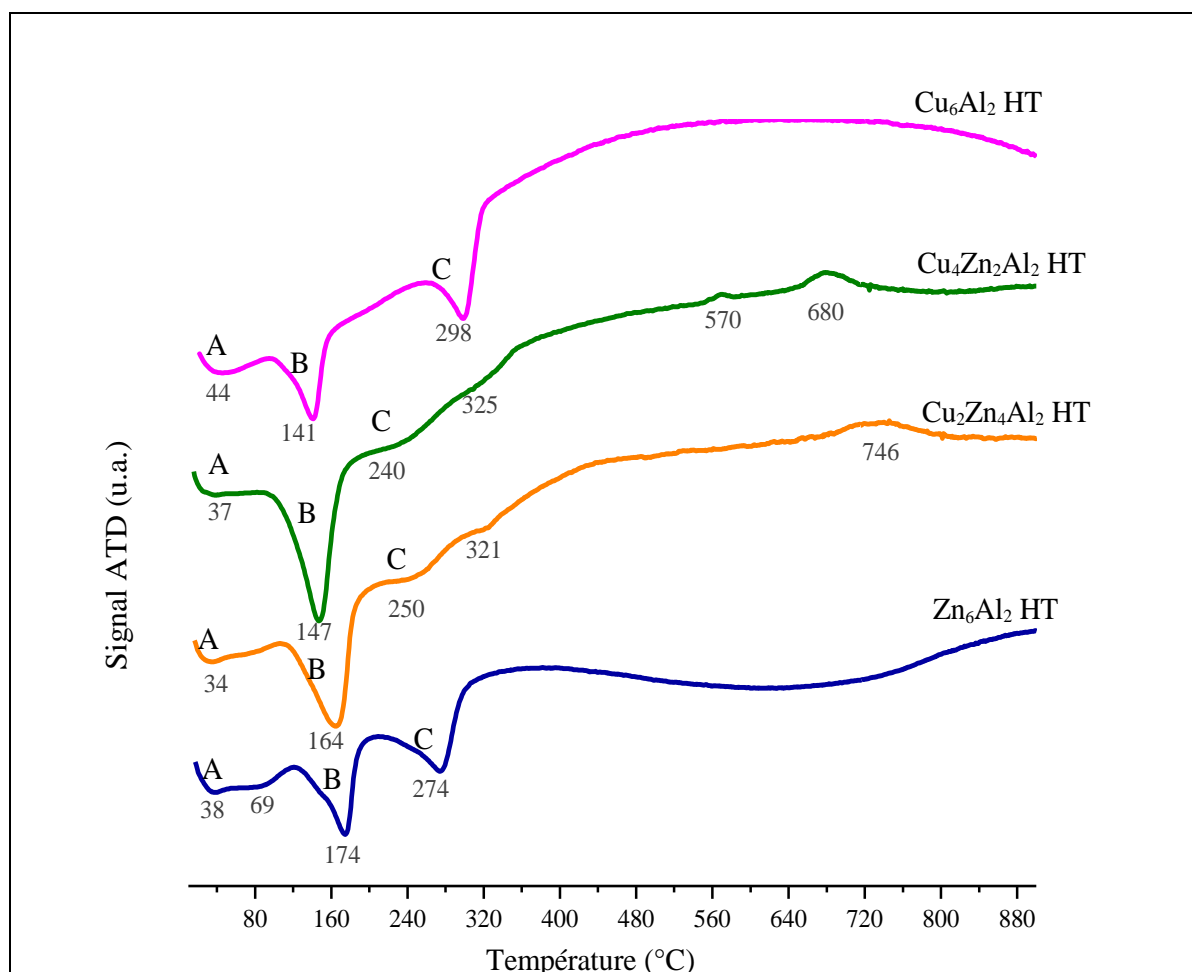


Figure II-10 : Signaux ATD au cours de la décomposition thermique sous air des hydrotalcites $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$

Le pic A enregistré dans l'intervalle de température 20-100°C peut être attribué au départ de l'eau physisorbée à la surface des hydrotalcites (étape 1). Le pic B est associé à la perte des molécules d'eau en interfeuillelets entre 140° et 170°C et qui correspond à l'étape 2. La variation de sa température semble être fonction du degré de substitution de Cu par Zn. Quand Zn remplace Cu, ce pic se déplace vers de plus hautes températures. Ceci peut être expliqué par l'hétérogénéité de la composition de l'espace interfeuillelet et les différentes interactions entre les anions, les molécules d'eau et les cations. Ceci a été montré lors des analyses IR et DRX. Les calculs du paramètre «c» en DRX ont montré que le solide Zn_6Al_2 HT possède la plus petite valeur, cela signifie que les interfeuillelets sont plus « contractés » dans ce solide que dans un

autre et le dégagement des molécules d'eau en interfeuillet devient plus difficile et nécessite donc une température plus élevée.

Le pic C observé entre 240° et 298°C combine les deux étapes 3 (déshydroxylation) et 4 (décarbonatation) difficiles à être séparées par analyse thermique à cause de leurs températures voisines. La transition C est produite à une température plus basse en passant de $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{HT}$ à $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{HT}$. Ce résultat peut être expliqué par la différence des électronégativités des cations Cu et Zn pour les ions carbonates présents dans les interfeuillet, notant que le cuivre est plus électronégatif (1,9 eV) que le zinc (1,65 eV), par suite la liaison Cu-ion carbonate est plus stable que celle de Zn-ion carbonate. Ceci peut expliquer la raison pour laquelle le $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{HT}$ est plus stable thermiquement dans cette étape que le $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{HT}$ malgré un paramètre de maille "c" plus petit pour ce dernier. En ce qui concerne $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{HT}$ et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{HT}$, les résultats montrent que ces solides sont plus ou moins stables comparés à $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{HT}$ si on prend en considération les pics à 321° et 325°C qui correspondent également à la décarbonatation des couches brucites [Frost et al., (2003), b].

Par ailleurs, la courbe ATD du $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{HT}$ montre la présence de deux pics à 570° et 680°C . Ces pics peuvent être associés à la perte des anions carbonates résiduels fortement adsorbés à la surface des cristallites des oxydes mixtes. En effet, à 700°C , Benito et al. ont montré que seul un mélange des oxydes de zinc et de cuivre est présent [Benito et al., (2008)].

L'effondrement de la structure hydrotalcite aboutit donc à la formation de mélange des oxydes métalliques qui sont actifs dans la réaction catalytique. Le départ des ions carbonates et des groupements hydroxyles s'accompagne par un dégagement de CO_2 et de H_2O causant une perte de masse. Dans le but de calculer les pertes de masse théoriques et les comparer aux valeurs expérimentales obtenues lors de l'analyse thermogravimétrique, nous avons admis l'hypothèse rencontrée dans la littérature qui suppose la transformation des hydroxydes métalliques totalement en oxydes avec le départ d'une molécule de CO_2 et de douze molécules d'eau [Kloprogge et Frost., (1999), b]. L'équation chimique utilisée pour le calcul de perte de masse des solides séchés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ est la suivante (Tableau II-4):



Tableau II-4 : Pertes de masse théoriques et expérimentales au cours de la décomposition thermique des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ séchés

Échantillon	Perte de masse associée aux pics A et B (%)	Perte de masse associée au pic C (%)	Perte de masse expérimentale totale (%)	Perte de masse théorique (%)
$\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{HT}$	27,37	5,01	32,38	30,57
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{HT}$	25,38	6,43	31,81	30,71
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{HT}$	25,9	6,28	32,18	30,85
$\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{HT}$	25,53	5,02	30,55	30,98

La comparaison entre les valeurs expérimentales obtenues et théoriques calculées (Tableau II-4) montre une bonne concordance entre les deux, ce qui justifie le choix de l'hypothèse admise. L'écart le plus marquant est observé pour le solide $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{HT}$ et peut s'expliquer par un niveau d'hydratation différent par rapport à l'hydrotalcite théorique.

II.1.8 Analyse par Diffraction des Rayons X in situ des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés

Afin de mieux comprendre les étapes de la destruction de la structure hydrotalcite, un suivi de la calcination du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT par DRX in situ a été réalisé sous air de la température ambiante jusqu'à 300°C avec une montée de $2^\circ\text{C. min}^{-1}$. Les diffractogrammes ont été enregistrés pendant 2h à des températures bien déterminées (20° , 147° , 240° et 300°C) et choisies selon les résultats de l'analyse thermique de l'échantillon. Les diffractogrammes correspondants à l'échantillon calciné à des températures intermédiaires ont été enregistrés pendant 10 min et sont donc moins bien résolus (Figure II-11). Pour des raisons techniques liées à la chambre, la calcination ne peut pas être suivie sous air pour des températures supérieures à 300°C .

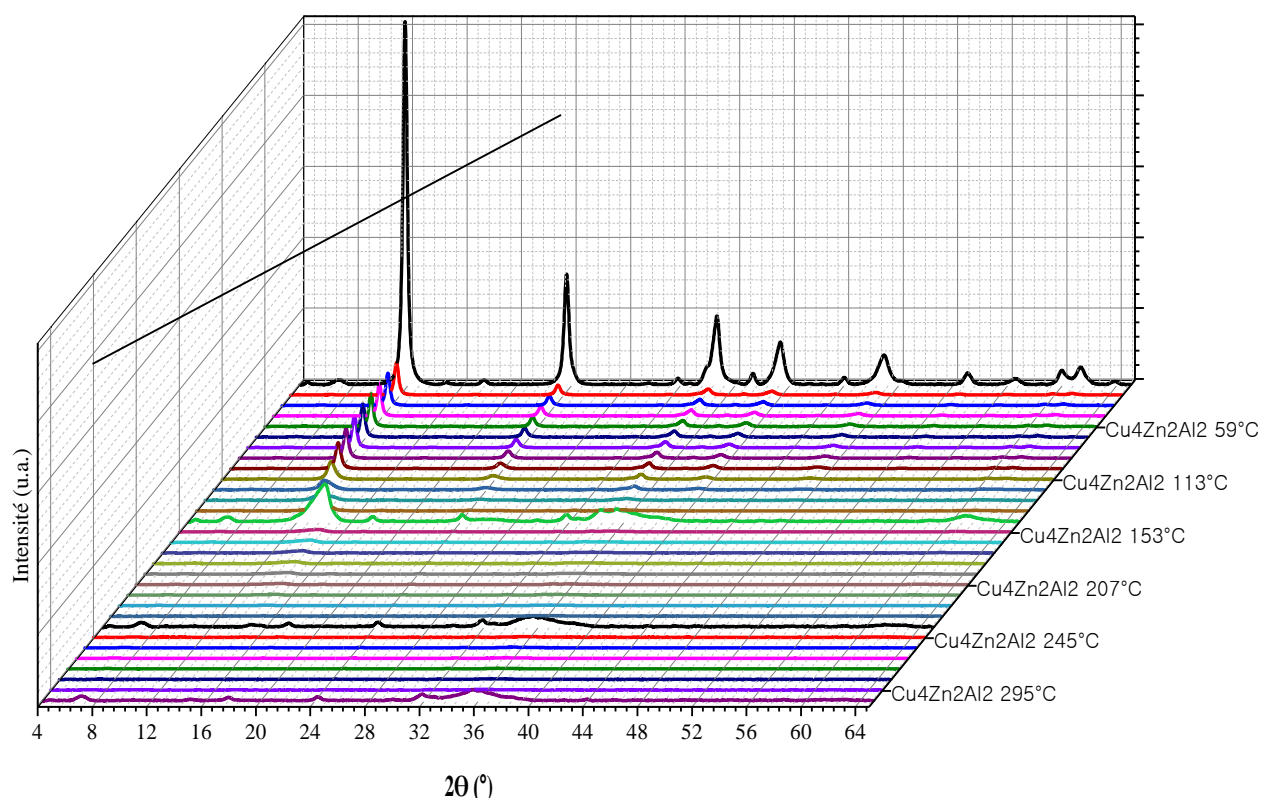


Figure II-11 : Suivi par DRX de la calcination sous air de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT

Pour une étude plus détaillée, la Figure II-12 reprend les diffractogrammes dans l'intervalle des températures choisies comprises entre 20° et 218°C . Les plus importants changements ont eu lieu aux angles suivants de 2θ : $10-12^\circ$ et $23-24^\circ$. Ces changements caractéristiques de l'espace interfeuille de la structure hydrotalcite reflètent des évolutions structurales essentielles du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT au cours de la calcination.

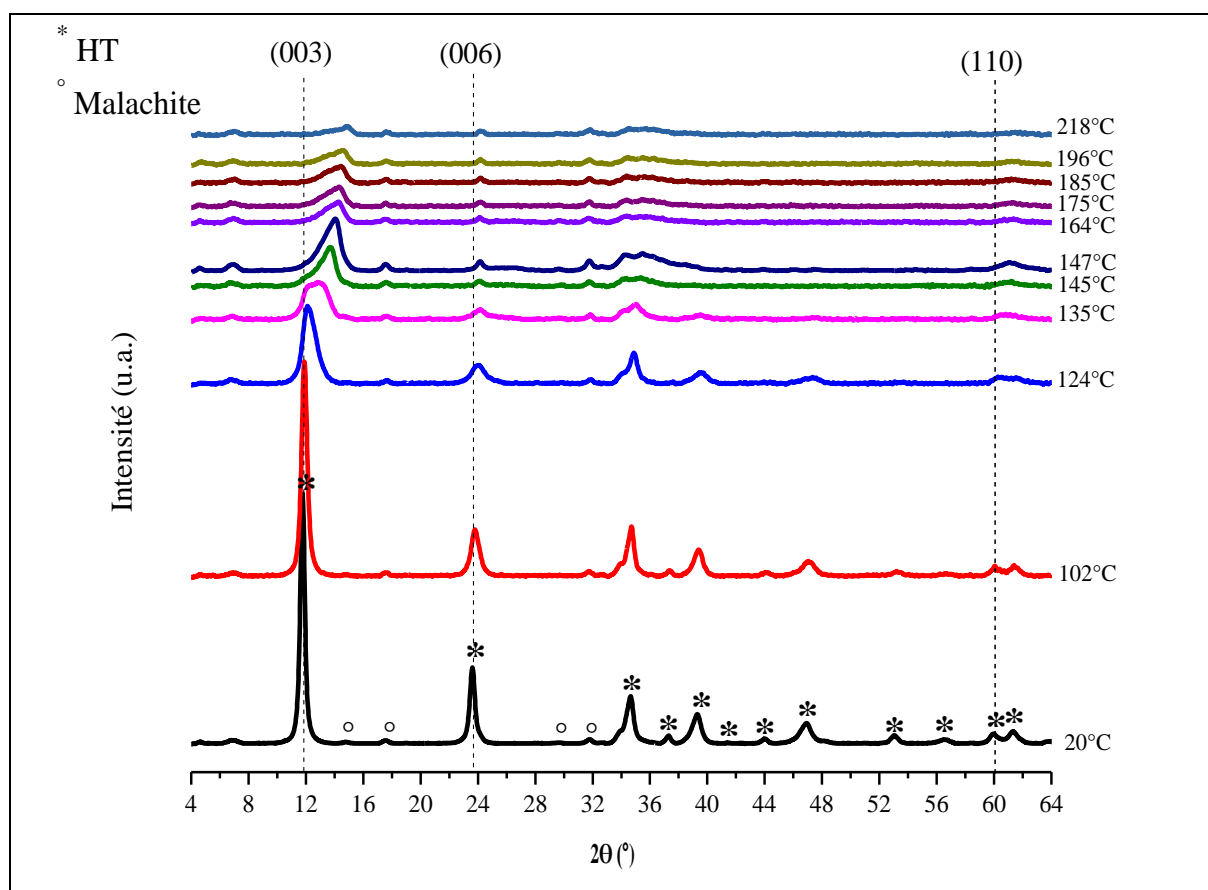


Figure II-12 : Suivi par DRX de la calcination sous air de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT entre 20° et 218°C

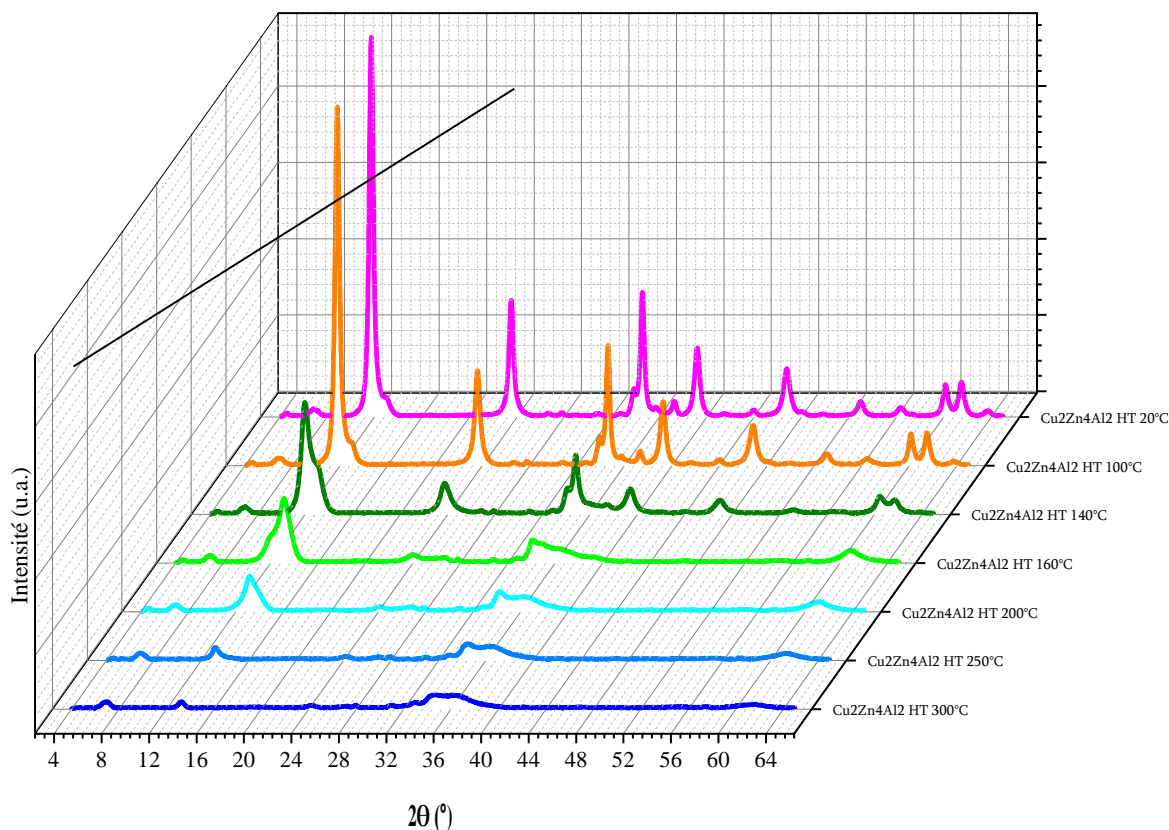
Les résultats montrent que la structure hydrotalcite est encore visible à 218°C. Cependant, la raie attribuée au plan réticulaire (003) se déplace vers les valeurs 2θ les plus élevées entre les températures 20° et 218°C. Ce déplacement s'explique par une diminution de la distance de l'espace interfeuille suite à l'élimination des molécules d'eau, qui est typique de la première étape de déshydratation durant la décomposition thermique. Les valeurs de la distance interréticulaire et de paramètre «c» calculées entre 20° et 218°C sont regroupées dans le Tableau II-5. Ces valeurs diminuent progressivement avec l'augmentation de la température de calcination. Le paramètre «a» n'est pas calculé à cause de la mauvaise résolution du pic situé à $2\theta \sim 60^\circ$ lors de la calcination. Au-delà de 240°C, les pics correspondants aux plans (003) et (006) continuent à diminuer jusqu'à disparaître. Ce résultat peut être expliqué par la déshydroxylation et le début de la décarbonatation des interfeuillets (en accord avec les résultats d'analyse thermique). Nunan et al. ont mis en relief la présence des espèces oxycarbonates $(\text{Cu},\text{Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16-x}\text{O}_{x/2}\text{CO}_3$ après déshydroxylation du précurseur $(\text{Cu},\text{Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ entre 150° et 350°C [Nunan et al., (1989)].

Les pics situés à 2θ : 15, 18 et 32° correspondent à la phase malachite détectée dans le solide séché $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT. Ils ne disparaissent pas avant 300°C (Figure II-11). Par ailleurs, l'absence des pics caractéristiques des oxydes de cuivre (II) à $2\theta = 35,23^\circ$ et $38,33^\circ$ prouve que la formation ou la cristallisation des oxydes ne peuvent pas avoir lieu avant l'effondrement total de la structure hydrotalcite [Behrens et al., (2010)] [Kowalik et al., (2013)].

Tableau II-5 : Paramètre de maille "c" de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT lors de la calcination entre 20° et 218° C

Échantillon (T°C)	2 θ (°)	d	c(Å)	c'(Å)
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 20°C	11,766	7,515	22,546	7,515
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 102°C	11,894	7,434	22,305	7,434
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 113°C	12,005	7,366	22,098	7,366
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 124°C	12,106	7,305	21,915	7,305
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 135°C	12,855	6,880	20,643	6,880
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 145°C	13,703	6,456	19,371	6,456
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 147°C	14,078	6,285	18,858	6,285
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 153°C	14,256	6,207	18,624	6,207
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 164°C	14,275	6,199	18,598	6,199
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 175°C	14,295	6,190	18,573	6,190
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 185°C	14,413	6,140	18,421	6,140
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 196°C	14,591	6,066	18,198	6,066
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 207°C	14,788	5,985	17,957	5,985
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ 218°C	14,946	5,922	17,768	5,922

Afin d'étudier l'influence de la composition chimique des solides sur la destruction de la phase hydrotalcite, une calcination sous air du solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT a été suivie par DRX (Figure II-13). Les profils de DRX sont similaires à ceux du $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT avec une seule différence illustrée par l'absence de la phase malachite. Les angles de diffraction 2 θ du plan (003) se décalent vers les plus grandes valeurs avec l'augmentation de la température de calcination en adoptant le même comportement que le solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT mais avec des valeurs différentes qui sont en accord avec la formule de l'échantillon.

**Figure II-13** : Suivi par DRX de la calcination sous air de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT entre 20° et 300° C

À noter que le décalage pour $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT est plus marquant dès les basses températures. Le Tableau II-6 présente les calculs des paramètres de maille de l'échantillon $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT séché et montre que les étapes de la destruction de la structure hydrotalcite pour les solides séchés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT sont similaires quelle que soit la valeur de x .

Tableau II-6 : Paramètres de maille "a" et "c" de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT lors de la calcination sous air

Echantillon (T°C)	2θ (°)	d	a(Å)	2θ	d	c(Å)	c'(Å)
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ 20°C	60,143	1,537	3,074	11,732	7,537	22,612	7,537
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ 100°C	60,157	1,536	3,073	11,782	7,500	22,503	7,500
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ 140°C	60,445	1,530	3,060	12,01	7,363	22,089	7,363
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ 160°C	--	--	--	13,148	6,728	22,184	6,728
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ 200°C	--	--	--	13,171	6,716	20,15	6,716
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ 250°C	--	--	--	13,216	6,693	20,082	6,693
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ 300°C	--	--	--	13,254	6,674	20,024	6,674

Les résultats mentionnés ci-dessus de DRX in situ sont en accord avec les analyses thermogravimétriques (paragraphe II.1.7).

II.1.9 Analyse par spectroscopie Infrarouge en réflexion diffuse des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés

L'évolution thermique des hydrotalcites $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ a été également suivie par infrarouge in situ (Figure II-14). Cette étude tend à suivre les bandes de vibration caractéristiques de la structure hydrotalcite durant la calcination sous air (mélange O_2/Ar) de la température ambiante jusqu'à 450°C avec une montée de 5°C/min. La température maximale du chauffage est limitée à 450°C pour des raisons techniques liées à la capacité de la cartouche chauffante de la cellule infrarouge.

Les spectres IR in situ des solides (Figure II-14) montrent la présence de la bande de vibration large comprise entre 3200-3800 cm^{-1} , associée à la vibration des groupes OH liés à Cu, Zn et Al dans les couches brucite et/ou à l'élongation des groupes OH des molécules d'eau présents en interfeuillet et physisorbées sur les solides. La bande observée à 1654 cm^{-1} est due à la vibration de la liaison H-O-H des molécules d'eau chimisorbée en interfeuillet. Pour l'ensemble des solides, on constate, pour une température de calcination à 110°C, une légère diminution de la première bande (3200-3800 cm^{-1}) et une réduction marquante de la deuxième bande (1654 cm^{-1}) qui disparaît vers 170°C. Ces changements sont dus à la perte des molécules d'eau en interfeuillets et physisorbée sur les solides.

Parallèlement, l'intensité de l'épaule centrée à 3063, 3074 et 3080 cm^{-1} , caractéristique de l'élongation de la liaison hydrogène de l'eau en interfeuillet en interactions avec les anions carbonates, diminue suite au départ de ces molécules d'eau avant d'avoir complètement disparu à ~ 240°C. Dans le spectre du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT, une bande à 1751 cm^{-1} est visible de la température ambiante jusqu'à 137°C. Celle-ci est attribuée à de l'eau présente en interfeuillet en interaction avec les carbonates. Il faut souligner que cette petite bande n'est pas généralement détectée ou mentionnée, sa haute fréquence est due à des restrictions de symétrie induites dans les interfeuillets.

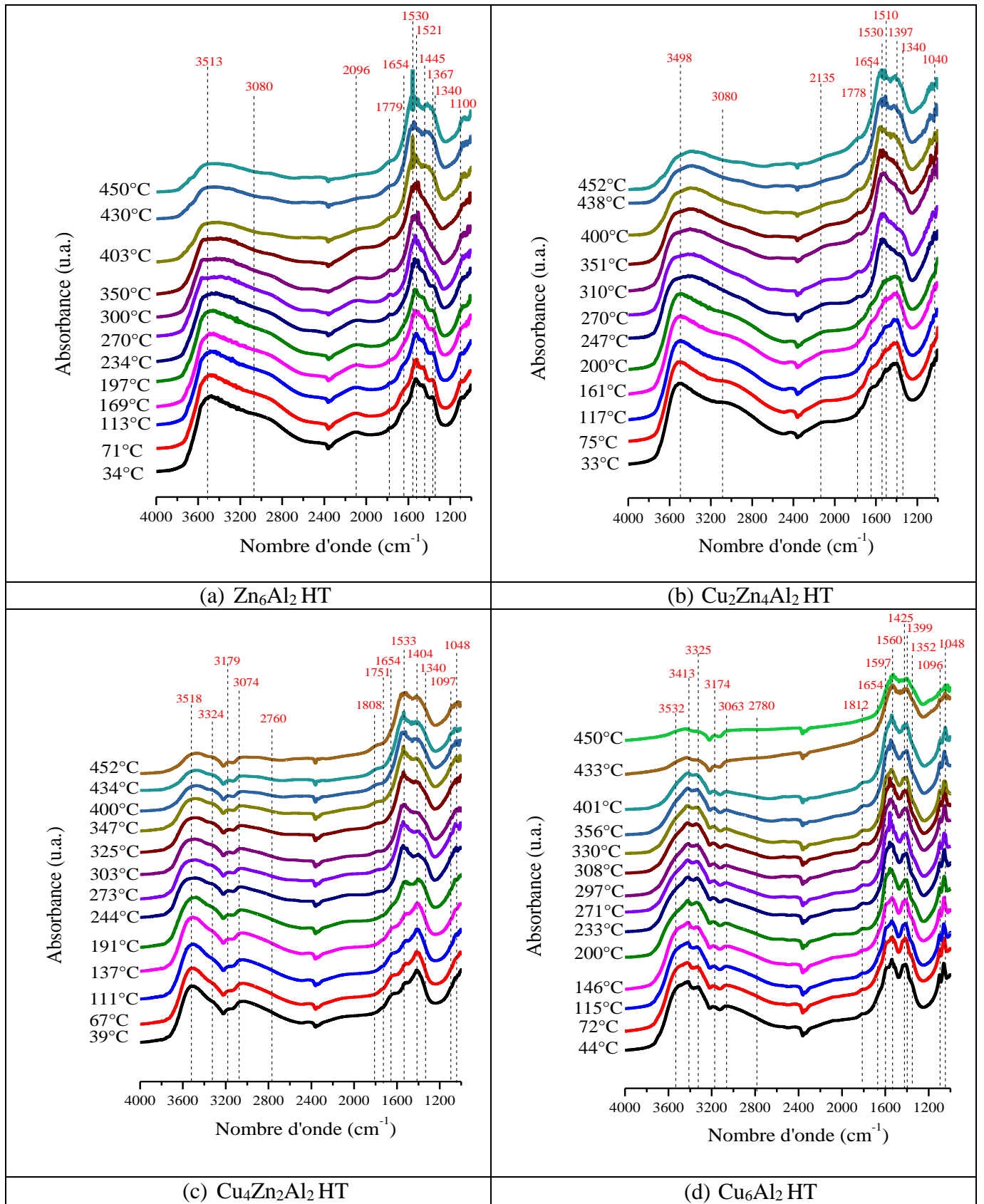


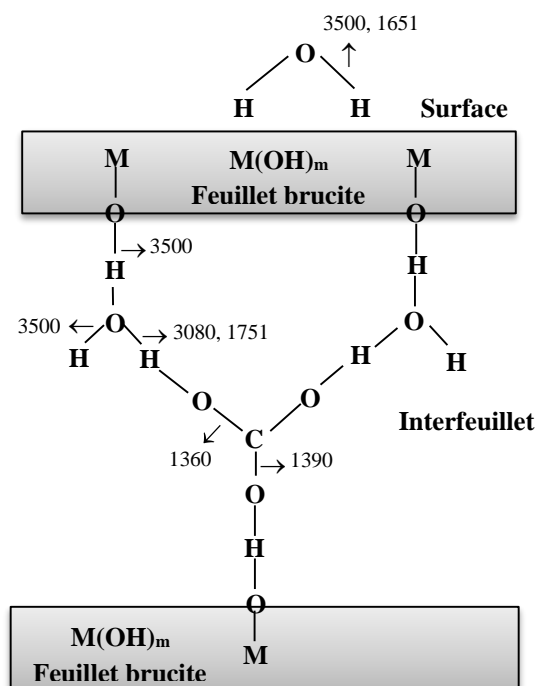
Figure II-14 : Suivi par infrarouge in situ de la calcination des solides (a) Zn_6Al_2 HT, (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT, (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT et (d) Cu_6Al_2 HT

L'étude par infrarouge operando permet également de suivre l'évolution des espèces carbonates en fonction de la température de calcination. La bande de vibration ν_3 des carbonates centrée à 1367 cm^{-1} (Figure II-14 (a)) et à 1397 cm^{-1} (Figure II-14 (b)) évolue en fonction de la température de calcination du solide, elle semble se diviser en deux bandes de vibration, l'une centrée à 1340 cm^{-1} et l'autre à 1530 cm^{-1} . Ce réarrangement des anions carbonate est dû à la perte d'eau en interfeuillet. Initialement, les carbonates sont en coordination avec des molécules d'eau en interfeuillet, mais après le départ de ces dernières, les anions carbonates forment des liaisons avec les groupements hydroxyles des couches de type brucite. Ce résultat explique la diminution de la valeur "c" observé en DRX. Par conséquent, la nouvelle configuration dans l'espace interfeuillet peut donner naissance à deux types de liaisons, soit monodentée ou bidentée. Généralement, l'apparition simultanée de ces deux types de liaison nécessite l'observation de quatre bandes puisque la division des structures mono et bidentée doit être différente. Cependant, d'après la valeur de deux bandes (1340 et 1530 cm^{-1}), nous n'avons pas la certitude du type d'interactions présent. Les deux possibilités sont prises en considération et illustrées dans la Figure II-15. Pour les échantillons Zn_6Al_2 HT et $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT, la bande visible à 1530 cm^{-1} jusqu'à 400°C correspond à la liaison $\text{C}=\text{O}$ des carbonates, tandis que l'autre bande à 1340 cm^{-1} , visible jusqu'à 350°C , est attribuée à la vibration de la liaison $\text{C}-\text{O}$ des carbonates en interaction avec les groupements hydroxyles des feuillets brucite.

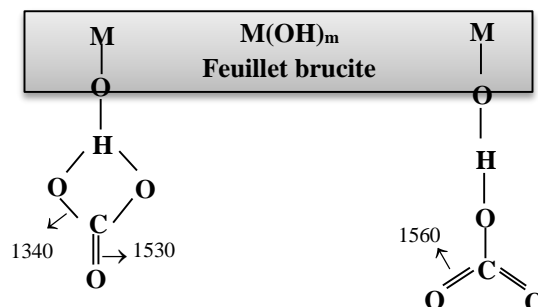
Il faut noter que le réarrangement décrit ci-dessus des anions carbonate n'est pas similaire pour les échantillons $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT (Figure II-14 (c)) et Cu_6Al_2 HT (Figure II-14 (d)). Ceci peut être dû à la complexité de la région des carbonates dans ces solides. La présence de la phase malachite caractérisée par les bandes à 1097 cm^{-1} ($\nu_1 \text{CO}_3^{2-}$) et 1048 cm^{-1} (δOH^-) a masqué une partie des réarrangements des anions carbonates. On observe à 200°C , l'apparition d'une bande centrée à 1533 et 1560 cm^{-1} pour $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT et Cu_6Al_2 HT, respectivement, mais la bande centrée à 1340 cm^{-1} apparaît avec une très faible intensité pour $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT. En particulier, le spectre de Cu_6Al_2 HT montre une bande centrée à 1352 cm^{-1} , cette dernière correspond aux ions carbonates et elle disparaît à 330°C . Une autre bande est visible à 1597 cm^{-1} de 44° jusqu'à 330°C , elle peut être attribuée aux ions carbonates bidentés. La phase malachite ne disparaît pas avant 400°C , la bande à 1425 cm^{-1} est spécifique des espèces carbonates présentes dans cette phase.

Ainsi, plus la température de calcination augmente entre 190° et 450°C , plus l'intensité de la bande de vibration large entre 3200 et 3800 cm^{-1} devient faible. Cette diminution est attribuée à l'élimination des groupements hydroxyles. Les bandes de vibration attribuées aux carbonates diminuent en intensité, mais à 450°C , certaines bandes sont encore présentes. Ces anions carbonates restants peuvent être liés directement et solidement aux cations des métaux de la structure avec des coordinations mono ou bidentées [Figure II-14 (c)]. La formation de nouveaux doublets comme le montrent les spectres (a) et (b) de la Figure II-14 met en évidence la formation d'un tel type des carbonates, pour (a) : formation d'une bande centrée à 1521 cm^{-1} et réapparition de la bande à 1367 cm^{-1} ; pour (b) : formation d'une bande centrée à 1510 cm^{-1} et réapparition de la bande à 1397 cm^{-1} [Melià-Cabrera et al., (2002), a].

A- Hydrotalcite à 25 °C



B- Élimination des molécules d'eau et réarrangement des anions carbonates (100-250 °C)



C- Composé déshydroxylé (300- 450 °C)

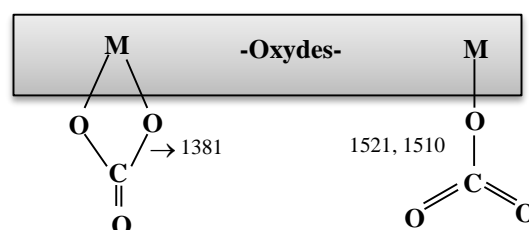


Figure II-15 : Schéma représentant les bandes de vibration infrarouge des liaisons dans une structure hydrotalcite au cours de son évolution en fonction de la température de la calcination (les chiffres représentent les nombre d'onde des vibrations en cm^{-1} [Pérez-Ramírez, (2001)])

Behrens et al. proposent une explication de l'évolution thermique d'un hydrotalcite à base de Cu, Zn et Al [Behrens et al., (2010)]. Ils supposent qu'à une température relativement basse autour de 300 °C, la diffusion à l'état solide peut être considérée comme étant le processus limitant de la formation de phase. Pour cela, on suppose que toutes les espèces ne diffusent pas et les ions Al migrent dans une matrice stable d'oxyde de Cu/Zn. Ceci peut être expliqué par la coexistence des zones amorphes et denses qui ont une tendance à former des spinelles, et d'autres zones granulaires moins denses, pauvres en aluminium avec une forte teneur en cuivre (Figure II-16).

La formation des oxycarbonates $\text{Cu}_v\text{M}^{\text{II}}_w\text{M}^{\text{III}}_x\text{O}_y(\text{CO}_3)_z$ durant la décomposition de la structure hydrotalcite a été proposée par plusieurs auteurs pour expliquer la nature métastable et désordonnée des oxydes mixtes après calcination. L'absence d'un réseau anionique commun peut être attribuée à l'exigence de la coordination spéciale de Cu^{2+} , étant un ion Jahn-Teller, ce qui empêche un réarrangement d'oxygène autour des centres de Cu^{2+} , Zn^{2+} et Al^{3+} distribués d'une façon homogène et provoque de nombreuses déformations. Ces dernières peuvent favoriser l'incorporation des anions carbonates des interfeuillets du solide précurseur dans la partie anionique désordonnée des oxydes mixtes amorphes. En effet, les résultats IR présentés précédemment, confirment cette hypothèse, il est observé que les bandes de vibration des carbonates sont passés d'un état ionique à un état des ligands carbonates coordonnés avec des métaux de transition. Tant que l'énergie thermique est insuffisante pour une séparation complète et une cristallisation ultérieure des phases oxydes, c'est-à-dire pour une démixtion

d'une distribution métallique homogène, ce type de carbonate reste dans les composés et stabilise l'état mixte désordonné des oxydes.

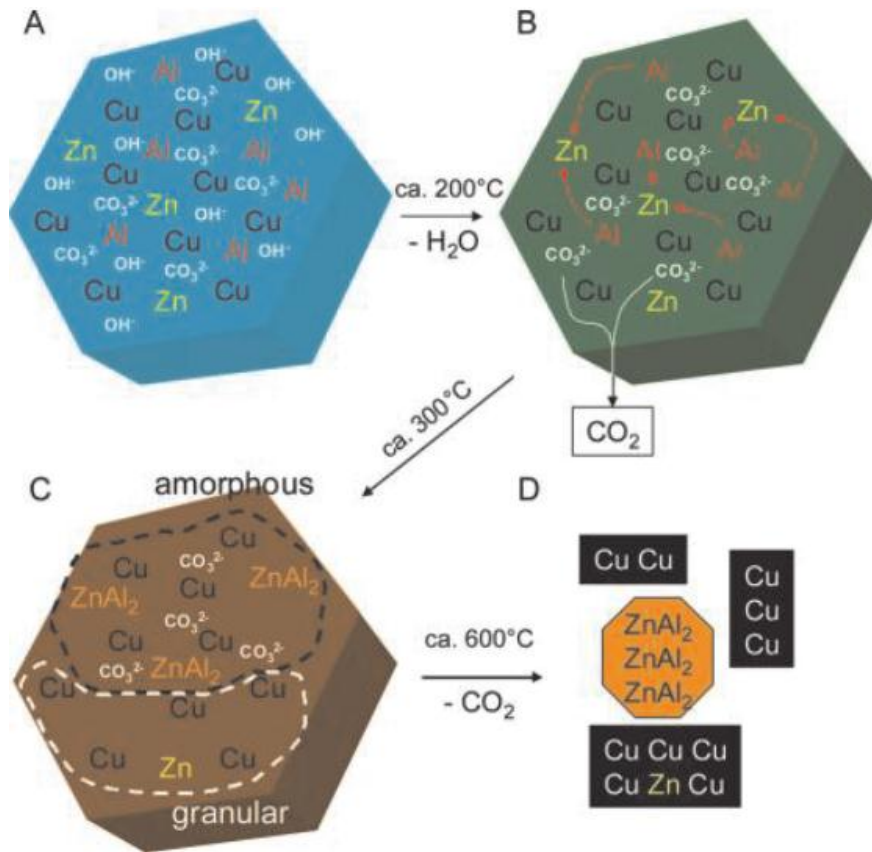


Figure II-16: Modèle de décomposition thermique d'un hydrotalcite à base de Cu, Zn et Al.

A : structure du précurseur solide, **B :** perte de l'eau en interfeuille et des groupes hydroxyles des feuillets, **C :** formation des zones amorphes et granulaires, **D :** formation des oxydes CuO et des spinelles de type ZnAl_2O_4 [Behrens et al., (2010)]

Cette considération suggère que le carbonate résiduel stable n'est pas intrinsèque à la phase de cuivre, mais à l'oxyde de cuivre dans une distribution homogène avec un autre oxyde. En général, il est proposé que ce type de carbonate soit formé si deux types ou plusieurs espèces métalliques sont répartis uniformément dans le précurseur et si les oxydes correspondants ne sont pas miscibles à cause de leurs structures cristallines différentes. Par exemple, l'oxygène de la maille monoclinique du CuO a une très faible symétrie, encore une fois à cause des distorsions de l'effet Jahn-Teller de Cu^{2+} . Dans ce cas, après déshydroxylation, l'énergie thermique peut être insuffisante pour une ségrégation complète de Cu, Zn et Al et comme il n'y a pas une formation des oxydes mixtes, la distribution homogène des cations force le système à développer une forme amorphe des oxydes mixtes. L'arrangement d'oxygène sera désordonné comme une conséquence de la distribution homogène et les ions carbonates peuvent s'incorporer. Dans les zones pauvres en aluminium, le CuO est la phase majeure et seulement quelques réarrangements sont demandés pour une formation ordonnée de cet oxyde. Dans ces zones granulaires, les carbonates en interfeuillets sont expulsés et non piégés dans le solide [Behrens et al., (2010)].

De manière générale, les résultats d'infrarouge in situ montrent que la déshydroxylation et la décarbonatation de la structure hydrotalcite ne sont pas totales à 450°C et ceci est compatible avec les résultats thermogravimétriques (paragraphe II.1.7) [Mélian-Cabrera et al., (2002), a] [Frost et al., (2003), a] (Frost et al., (2007)).

II.2 Étude des solides calcinés $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400-500-600

Afin d'activer les solides séchés pour la réaction catalytique du vaporeformage du méthanol, ceux-ci ont été calcinés, sous un flux d'air sec, avec une montée de 1°C par minute et un palier de 4 heures, à différentes températures de 400° , 500° et 600°C . Les solides calcinés seront notés dans la suite du manuscrit $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}(T)$ avec T la température de calcination choisie: $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{HT}(400-500-600)$, $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{HT}(400-500-600)$, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{HT}(400-500-600)$ et $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{HT}(400-500-600)$.

II.2.1 Analyse par Diffraction de Rayons X des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés

La Figure II-17 regroupe les diffractogrammes RX des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°C .

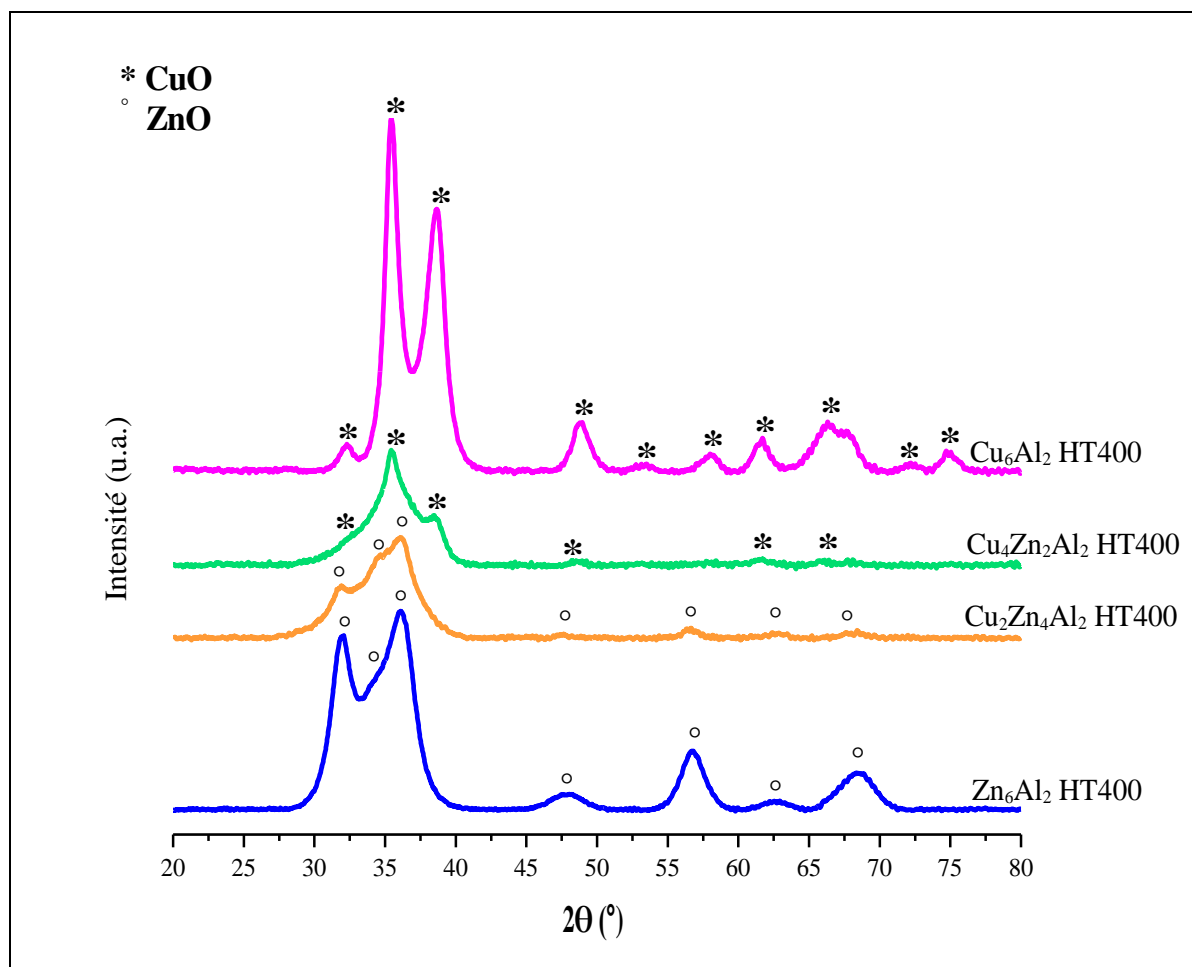


Figure II-17 : Diffractogrammes RX des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°C (*481548: CuO, °36-1451: ZnO)

Pour les échantillons Zn_6Al_2 HT400 et $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, seule la phase ZnO est identifiée en accord avec la fiche JCPDS n° 36-1451. Pour les échantillons renfermant des teneurs plus fortes en cuivre, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400, la phase CuO (fiche JCPDS n° 48-1548) est détectée.

Les structures de type spinelle $\text{Cu}_x\text{Al}_y\text{O}_4$ ne sont pas observées. Ce résultat peut être dû à une absence ou à un faible degré de cristallisation (lié à la faible température de calcination des échantillons et à la nature de l'ion métallique co-bivalent) [Kannan et al., (2004)] qui échappe à la détection par les analyses DRX. Par ailleurs, les oxydes d'aluminium Al_2O_3 sont généralement à l'état amorphe et donc non détectables par diffraction de Rayon X. Il est également connu par la littérature que les cations Al^{3+} occupent des sites octaédriques dans l'hydrotalcite avant calcination. Après un traitement à haute température, la structure se réarrange et les cations Al^{3+} migrent d'une position octaédrique vers une position tétraédrique par une substitution des cations M^{2+} dans l'oxyde. La charge positive générée par cette substitution peut être compensée par la formation de deux types de défauts : les vacances cationiques et/ou l'insertion d'oxygène dans les interstices de la structure. Cela peut conduire à la formation d'une solution solide : $\text{Cu}(\text{Al})\text{O}$, $\text{Zn}(\text{Al})\text{O}$ ou $\text{CuZn}(\text{Al})\text{O}$ après décomposition thermique qui se présente sous forme de CuO ou ZnO.

En augmentant la température de traitement à 500° et 600°C, la cristallisation des échantillons devient plus importante (Figure II-18). Les raies de diffraction correspondantes aux oxydes CuO et ZnO deviennent plus fines et plus intenses et de ce fait la largeur à mi-hauteur de ces raies diminue (Tableau II-7). Ceci induit une augmentation de la taille des cristallites des oxydes CuO (Tableau II-7). Pour l'échantillon $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT calciné à 500° et 600°C, une apparition de la phase CuO a été observée.

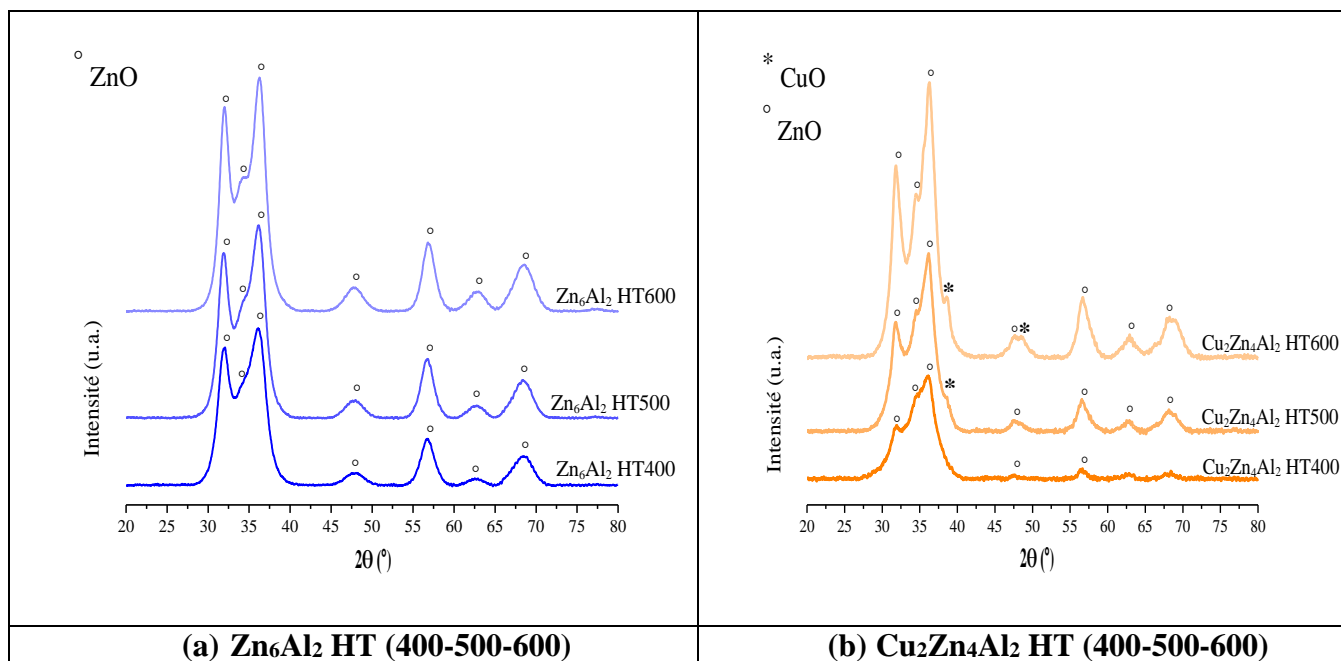


Figure II-18: Diffractogrammes RX des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°, 500° et 600°C (*48-1548: CuO, °36-1451: ZnO) [(a) Zn_6Al_2 HT(400-500-600), (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT(400-500-600), (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT(400-500-600) et (d) Cu_6Al_2 HT(400-500-600)]

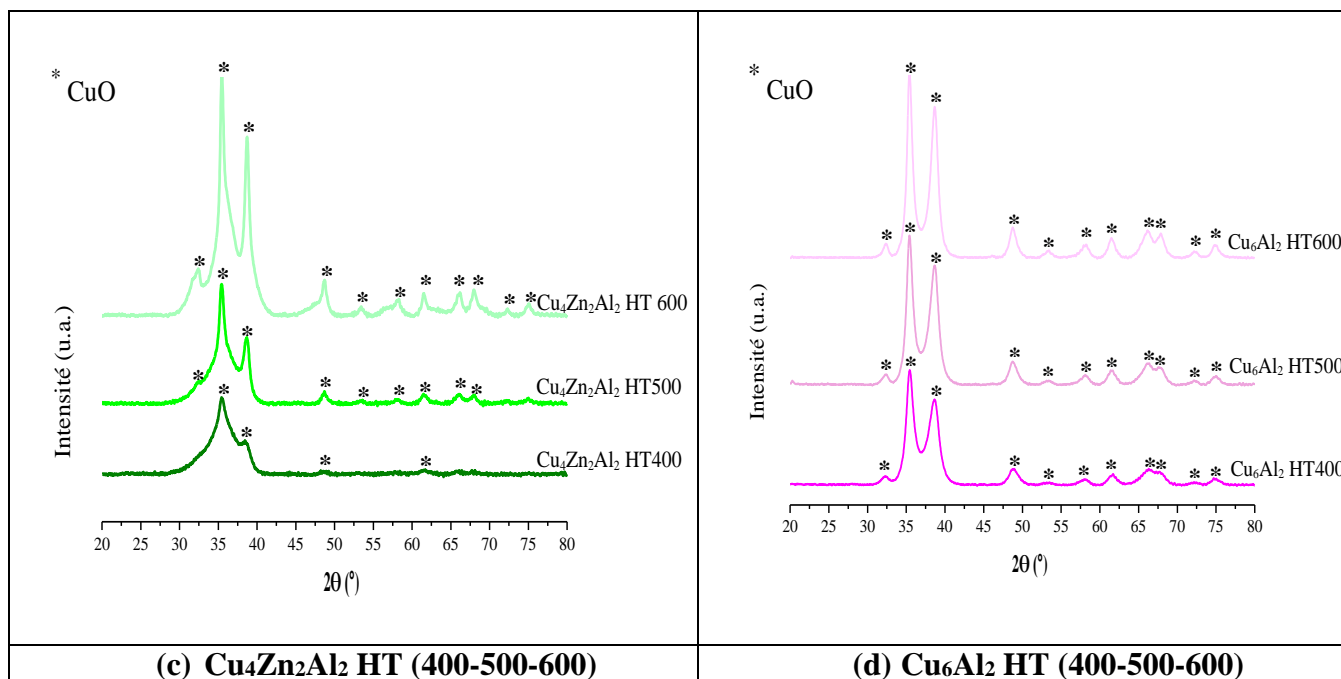


Figure II-18: Diffractogrammes RX des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°, 500° et 600°C (*48-1548: CuO, °36-1451: ZnO) [(a) Zn_6Al_2 HT(400-500-600), (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT(400-500-600), (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT(400-500-600) et (d) Cu_6Al_2 HT(400-500-600)]

Tableau II-7 : Paramètres de maille des structures ZnO et CuO.

Échantillon		Taille de cristallites CuO (nm)	CuO	Taille de cristallites ZnO (nm)	ZnO
			Largeur à mi-hauteur (°) à $2\theta = 35,4^\circ$		Largeur à mi-hauteur (°) à $2\theta = 36,04^\circ$
Zn_6Al_2 HT	400	--	--	4,9	2,177
	500	--	--	5,2	1,982
	600	--	--	6,5	1,700
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT	400	--	--	6,1	2,843
	500	--	--	6,5	2,003
	600	--	--	4,7	1,891
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT	400	3,6	1,564	--	--
	500	3,9	0,832	--	--
	600	4	0,654	--	--
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH	600	12,6	0,399	--	--
Cu_6Al_2 HT	400	7,8	0,982	--	--
	500	9,6	0,859	--	--
	600	11,6	0,748	--	--

Les résultats DRX des solides $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ calcinés à 600°C préparés par voie hydrotalcite et classique sont regroupés dans la figure II-19 et le Tableau II-7. Les diffractogrammes montrent des raies de diffraction similaires pour les 2 solides caractérisant la phase CuO en accord avec la fiche JCPDS n° 48-1548. Cependant, pour $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH600 les raies de diffraction sont plus fines et plus intenses, ceci signifie que ce solide possède de plus gros cristallites que son homologue hydrotalcite ($\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600). Cette observation peut s'expliquer par une moindre stabilité thermique de cet échantillon provoquée par l'absence de

phase hydrotalcite. L'analyse ATD du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{OH}$ (non présentée) montre que la destruction de la structure hydroxyde se produit à plus basse température et donc la phase oxyde cristallise à plus basse température.

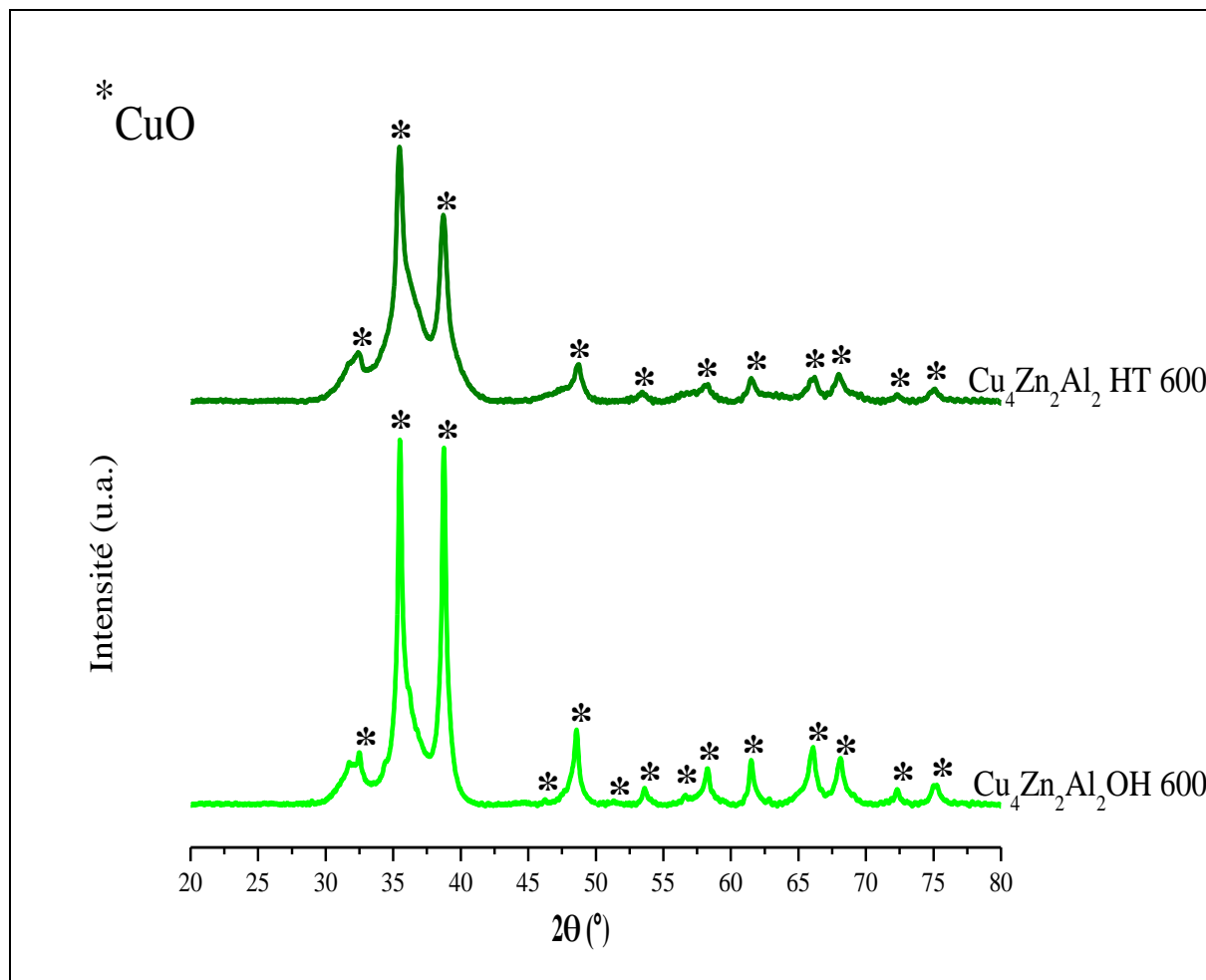


Figure II-19: Diffractogrammes RX des solides $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT calcinés à 600°C préparés par voie hydrotalcite et par voie classique (*481548: CuO)

II.2.2 Mesure de l'aire spécifique des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés

Les aires spécifiques des échantillons $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT séchés et calcinés à différentes températures sont reportées dans la Figure II-20. Les résultats montrent que suite à l'étape de calcination à 400°C, les aires spécifiques des échantillons augmentent. À titre d'exemple, le solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 montre une aire spécifique de 103 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ contre 64 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour le solide séché. Au-delà de 500°C, la surface spécifique décroît progressivement avec l'élévation de la température de calcination. Ce résultat est lié à l'accroissement de la cristallisation des solides soumis au traitement thermique en accord avec les résultats DRX présentés ci-dessus (paragraphe II.2.1).

Différents auteurs ont déjà évoqué ce phénomène de variation d'aire spécifique et cela est lié à l'évolution thermique des hydrotalcites [Yang et al., (2002)]. En effet, il est connu que la décomposition thermique de ce type de solide conduit dans un premier temps à une phase amorphe puis à une phase solide cristallisée. De plus, la décomposition thermique des HDL

conduit à un dégazage, produit au cours de la calcination, des molécules de H_2O et de CO_2 qui se trouvent dans les pores à la surface des matériaux. Ce dégazage entraîne un phénomène de cratérisation et conduit à l'augmentation de la surface spécifique [Reichle, (1985)].

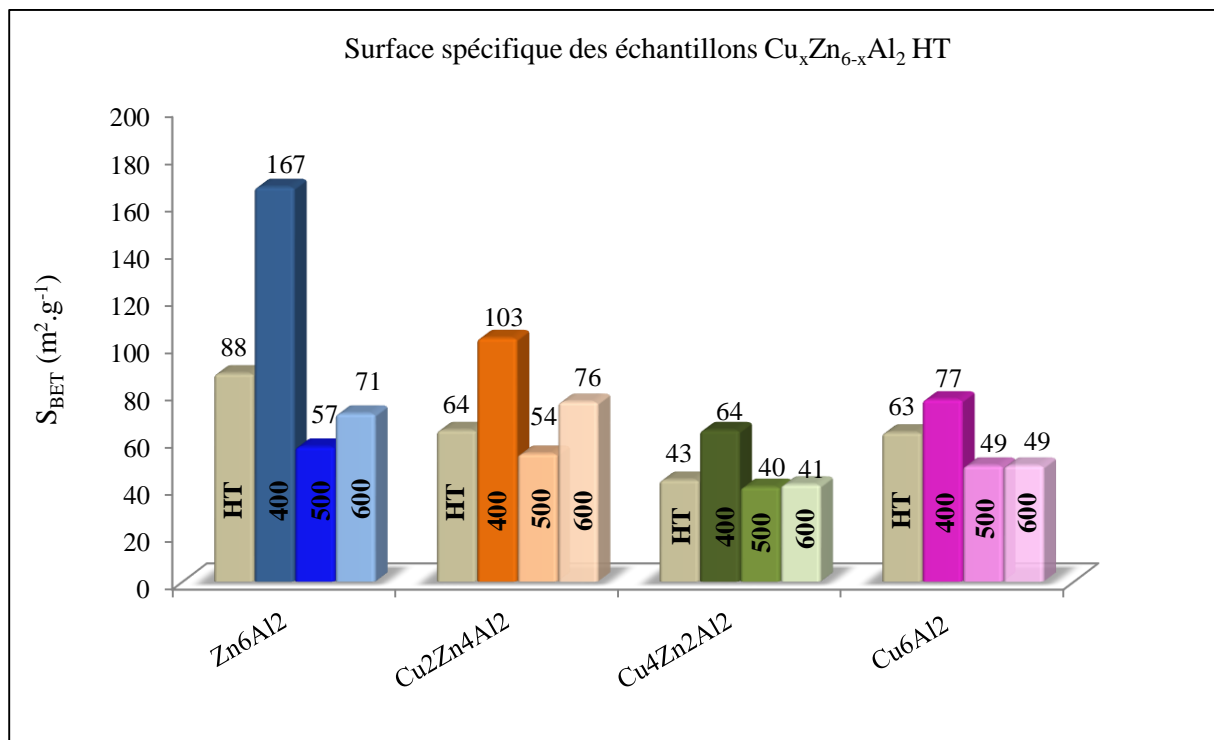


Figure II-20: Aires spécifiques des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°, 500° et 600°C

Cependant, nous avons vu grâce aux résultats d'analyse thermique que les solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT ne présentent pas les mêmes stabilités, cette dernière dépend du degré de substitution de Zn^{2+} par Cu^{2+} . Une étape "d'amorphisation" consécutive à l'effondrement de la structure hydrotalcite survient à plus haute température pour les échantillons $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{HT}$ et $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2\text{HT}$, en accord avec les aires spécifiques plus élevées de ces solides. Cette étape "d'amorphisation" se produit à plus basse température pour le solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{HT}$ qui est moins stable. Ainsi, pour une même température de calcination, ce solide est davantage cristallisé et par conséquent son aire spécifique est plus faible.

Par ailleurs, nous avons montré l'existence possible de carbonates résiduels (présence d'oxycarbonates $\text{Cu}_v\text{M}^{\text{II}}_w\text{M}^{\text{III}}_x\text{O}_y(\text{CO}_3)_z$) dans les structures provoquant des états métastables et désordonnés des oxydes mixtes après calcination et conduisant à différents degrés de cristallisation des oxydes.

En ce qui concerne le solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH600 préparé par voie classique et calciné à 600°C, il présente une surface spécifique de $76 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ supérieure à son homologue hydrotalcite ($41 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).

II.2.3 Analyse par microscopie électronique à balayage

Les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage pour les différents catalyseurs calcinés à 400°C et celui de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ calciné à 500°C sont présentés sur la Figure II-21. Les images (a) et (b) montrent une destruction partielle de la structure hydrotalcite après calcination à 400°C . Cependant, la morphologie lamellaire avec la présence des feuillettes est encore présente ainsi que les plaquettes individuelles, qui ne sont pas faciles à distinguer, suite à la formation d'agrégats.

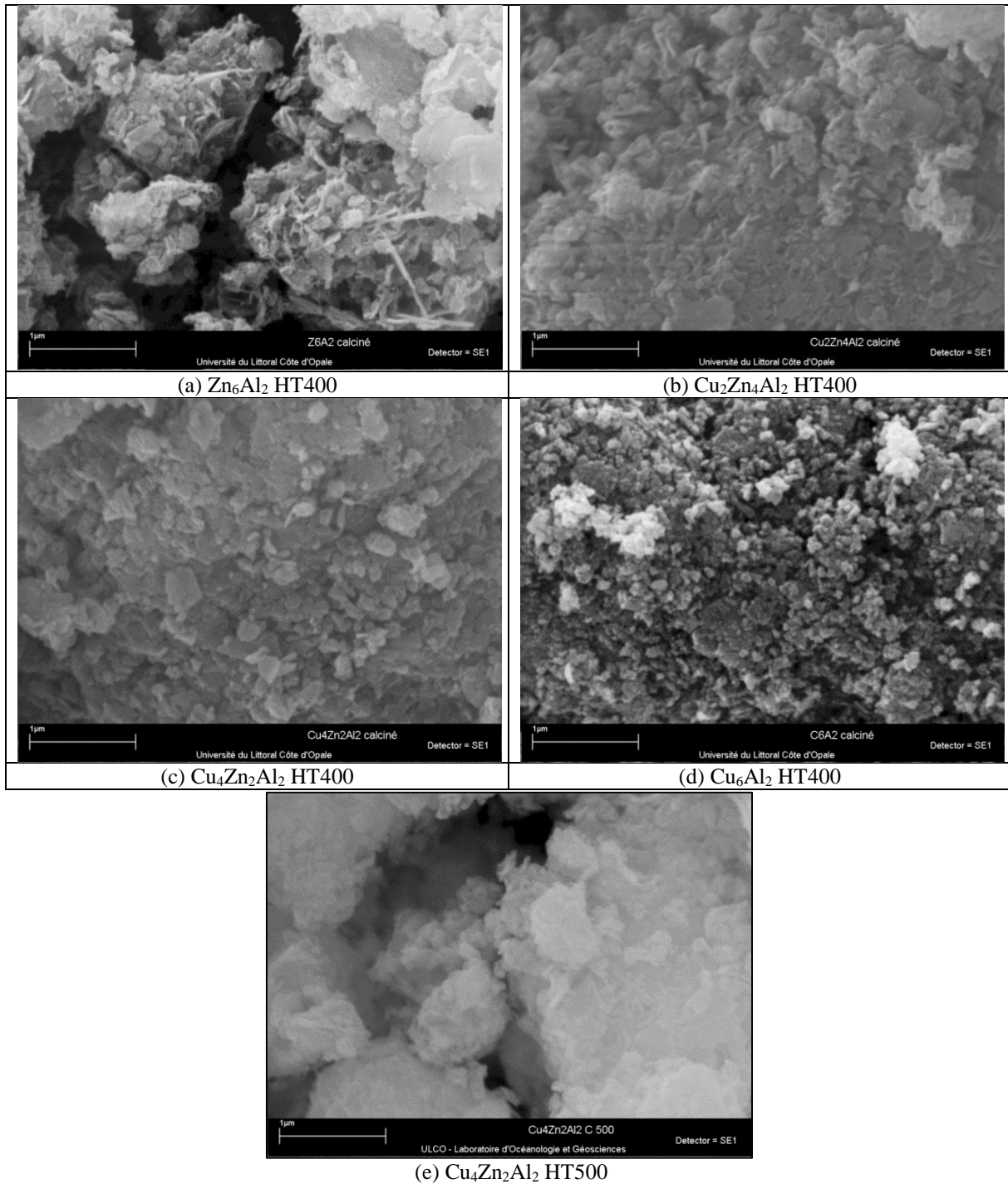


Figure II-21: Clichés MEB des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400 et de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 [(a) Zn_6Al_2 HT400, (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400, (d) Cu_6Al_2 HT400 et (e) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500]

Les clichés (c) et (d) révèlent la présence des cratères désordonnés. Comme déjà décrit, la formation de ces cratères est à l'origine de l'augmentation de la surface spécifique des solides après l'étape de calcination à 400°C .

L'augmentation de la température de calcination à 500°C et 600°C conduit à la disparition de la structure lamellaire et des cratères désordonnés ce qui explique la baisse de la surface spécifique des échantillons (Figure II-20). De plus, des particules de forme arrondie semblent se former [Figure II-21 (e)].

II.2.4 Etude par porosimétrie des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés

Afin d'avoir une idée plus précise sur la nature de la porosité de nos échantillons, une analyse par porosimétrie a été réalisée. Les courbes des isothermes d'adsorption et de désorption montrent une variété dans la porosité des différents catalyseurs calcinés à 400°C (Figure II-22).

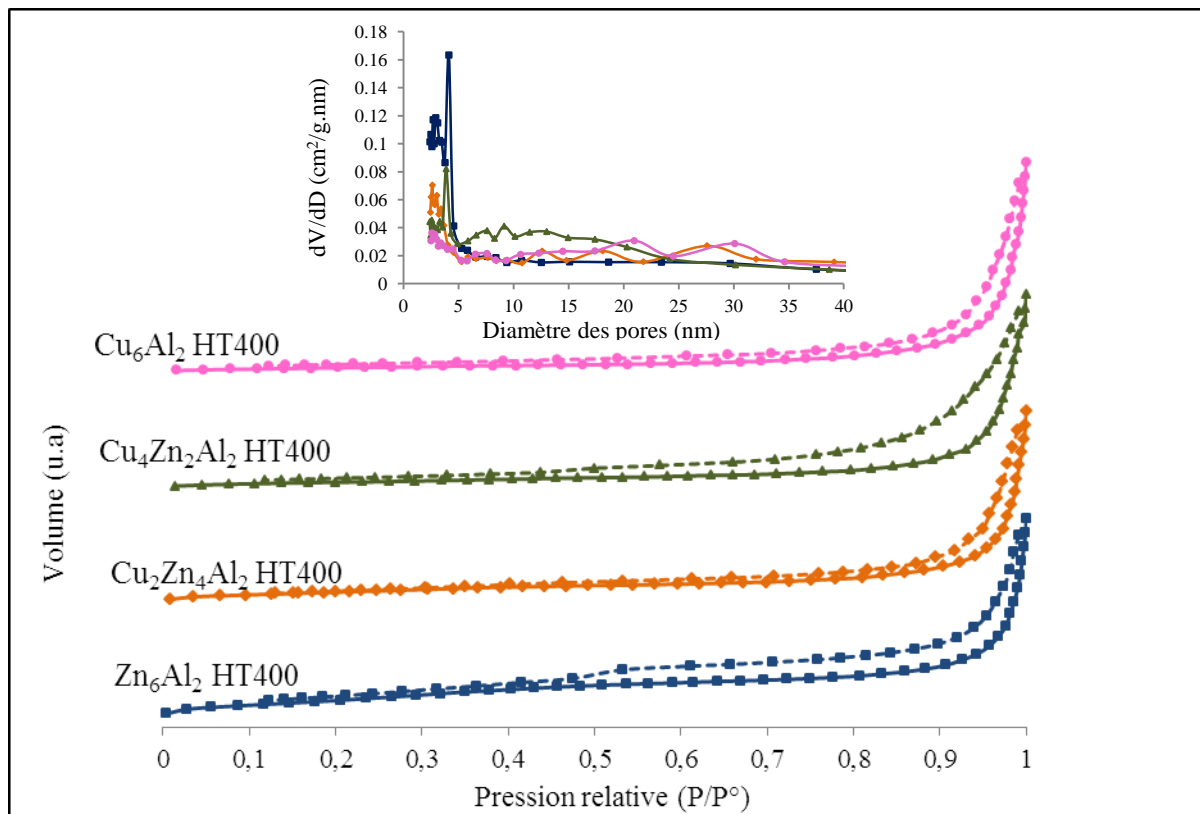


Figure II-22: Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 et distribution de taille des pores des différents solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ calcinés à 400°C

En effet, pour les solides Zn_6Al_2 HT400 et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400, les isothermes obtenues peuvent être attribuées à un mélange de matériaux mésoporeux et macroporeux tandis que dans le cas de Cu_6Al_2 HT400 et $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, seul le type macroporeux est observé. Une boucle d'hystérésis de type H3 est formée pour les échantillons Zn_6Al_2 HT400 et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400. Elle peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une structure composée de pores en fente. Ce résultat est en accord avec ceux de microscopie électronique à balayage

qui ont notamment mis en évidence une structure lamellaire avec la présence de feuillets créant des pores sous forme de fentes pour le solide $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{400}$.

D'autre part, la figure de la distribution de taille des pores montre des mésopores moyens de 4 nm pour Zn_6Al_2 HT400 et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400. Pour les solides $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400, un élargissement des pores est observé avec des mésopores entre 18 et 30 nm.

Par rapport aux échantillons calcinés à 500° et 600°C, les isothermes obtenues et les boucles d'hystérésis formées sont similaires à celles observées ci-dessus (Figure II-23). Pour les échantillons Zn_6Al_2 et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$, ces calcinations induisent un élargissement de la gamme des mésopores avec des diamètres de pores compris entre 2 et 30 nm. En revanche, la calcination n'a pas influé sur la distribution de diamètre des pores qui reste entre 3 et 38 nm pour les deux autres échantillons (Figures II-23 (a) et (b)).

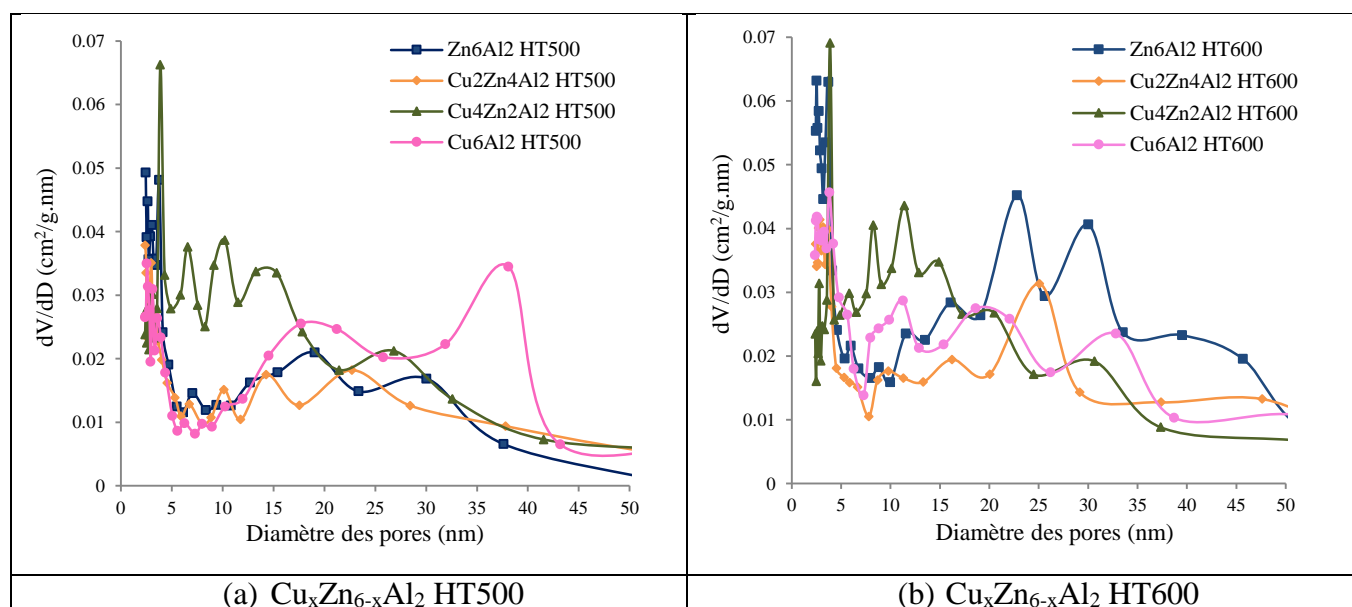


Figure II-23: Distribution de taille des pores des différents solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 500° et 600°C [(a) $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT500 et (b) $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT600]

II.2.5 Analyse par spectroscopie Infrarouge des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2\text{HT}$ calcinés

L'effet de la température de calcination a été étudié par spectroscopie IR et les spectres des solides calcinés à différentes températures sont regroupés dans la figure II-24. En général, il est remarqué que l'augmentation de la température de calcination s'accompagne d'une diminution des intensités des bandes caractéristiques des ions carbonates, en accord avec la destruction de la structure hydrotalcite et la formation d'oxydes. Le solide Zn_6Al_2 HT calciné à 400°, 500° et 600°C montre la présence des bandes de vibration à 788, 700 et 490 cm^{-1} . Le doublet 700, 788 cm^{-1} est caractéristique d'une phase spinelle (groupe spatial $\text{O}_h^7 = \text{Fd}3\text{m}$ avec $Z=8$), il est attribué aux vibrations ν_1 des tétraèdres MO_4 isolés : AlO_4 ou ZnO_4 [Montanari et al., (2010)] [Turco et al., (2004), a].

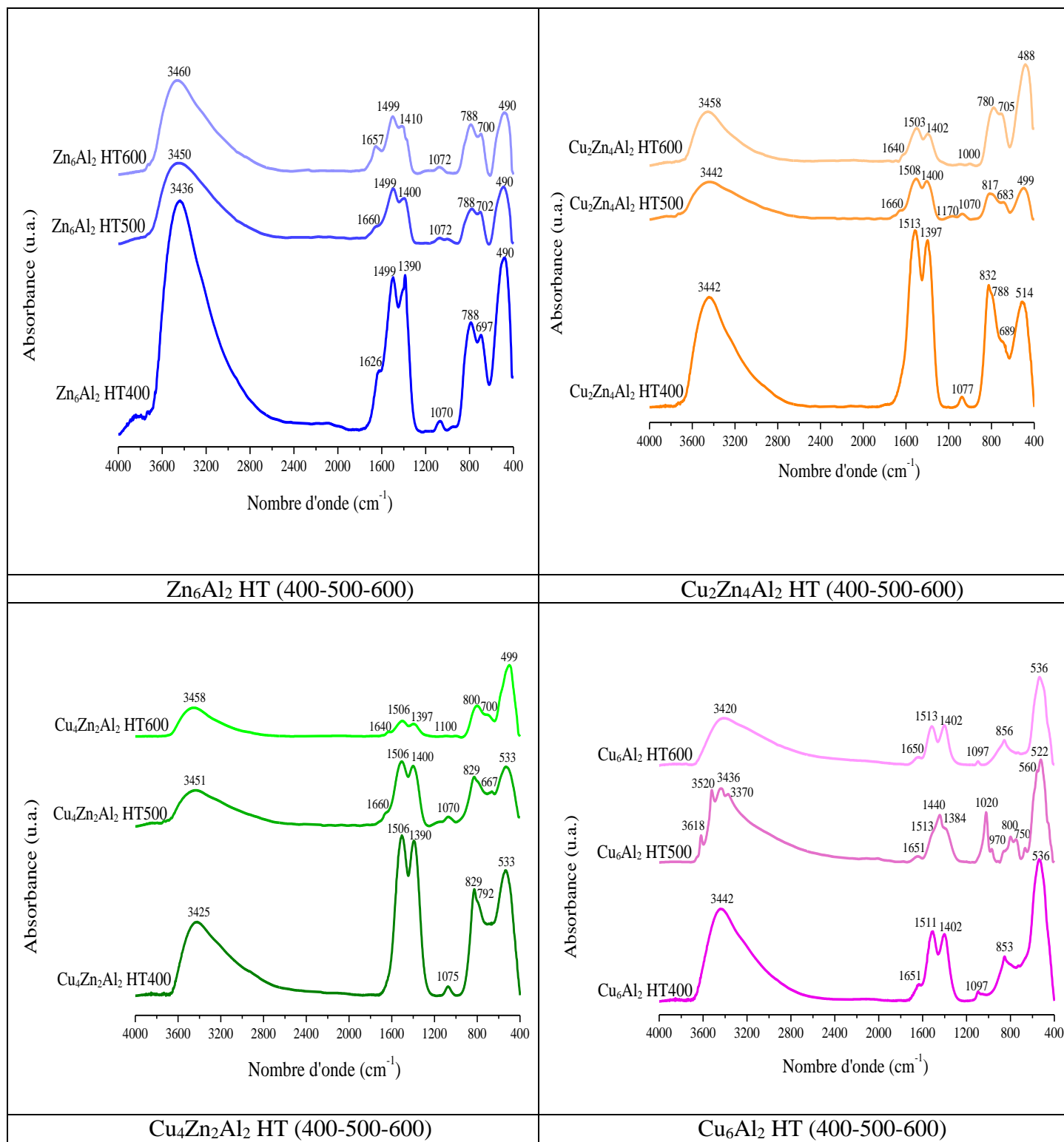


Figure II-24: Spectres IR des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°, 500° et 600°C [(a) Zn_6Al_2 HT(400-500-600), (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT(400-500-600), (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT(400-500-600) et (d) Cu_6Al_2 HT(400-500-600)]

Les spectres IR révèlent la présence d'une bande large entre 2400 et 3800 cm^{-1} associés au mode de déformation de la liaison hydrogène des groupements hydroxyles et des molécules d'eau en interfeuillets. L'intensité de cette bande diminue avec le chauffage. Ainsi, la faible bande observée entre 1640 et 1660 cm^{-1} caractéristique de la liaison H-O-H confirme le départ de l'eau en accord avec la déshydroxylation des hydrotalcites calcinés.

En outre, les bandes de vibrations ν_3 caractéristiques des ions carbonates sont situées entre 1360 et 1500 cm^{-1} dans les solides séchés (Figure II-9). La calcination conduit à un déplacement et une séparation prononcée de ces deux bandes, cela peut être dû à un réarrangement des carbonates dans l'espace interfeuillet. Sachant que les intensités de ces deux bandes diminuent avec l'augmentation de la température de calcination à cause de la décarbonatation, on trouve qu'elles persistent encore à 600°C , ce résultat confirme l'hypothèse de la présence des espèces carbonates fortement coordonnées aux centres métalliques avec des liaisons mono- ou bidentées qui sont probablement logées sous forme d'oxycarbonates comme déjà décrit dans les paragraphes précédents. Néanmoins, ces oxycarbonates peuvent être en faibles concentrations ou bien amorphes et échappent à la détection par DRX. D'autre part, il est possible de déterminer le type de coordination, après réarrangement, selon le déplacement du nombre d'onde de la bande de vibration ν_3 par rapport à 1425 cm^{-1} : 100 cm^{-1} pour une coordination monodentée et 300 cm^{-1} pour celle bidentée. Les résultats expérimentaux indiquent que la coordination est de type monodenté [Kannan et al., (2004)]. La transformation de la phase hydroxyde à un oxyde amorphe est mise en évidence par les changements spectraux entre 400 et 700 cm^{-1} . La bande centrée à environ 533 cm^{-1} désigne la vibration de la liaison M-O caractéristique des oxydes métalliques [Behrens et al., (2010)]. En particulier, les bandes observées à ~ 560 et 499 cm^{-1} peuvent être attribuées à la liaison Cu-O [Frost et al., (2007)] [Kannan et al., (2004)].

La bande de vibration observée à environ 1070 cm^{-1} correspond au mode de vibration ν_1 des carbonates avec une symétrie de C_{3v} ou C_{2v} au lieu de D_{3h} . Les modes de vibration ν_4 (667 cm^{-1}) et ν_2 (870 cm^{-1}) des ions carbonates sont souvent non observables à cause du fort chevauchement avec les vibrations des groupes hydroxydes [Kloprogge et al., (2002)].

Pour l'échantillon $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{OH600}$, le spectre IR est similaire à celui de l'hydrotalcite correspondante dans la zone $400\text{-}900\text{ cm}^{-1}$, les bandes IR révélées sont de faible intensité, et il faut noter qu'il reste des traces de nitrate (bande centrée à 1383 cm^{-1}).

II.2.6 Analyse par spectroscopie ultraviolet visible des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés

En général, les cations de métaux de transition sont souvent colorés et forment des oxydes stables. Les transitions électroniques à l'origine de la couleur sont clairement définies, la composition du matériau et sa structure cristalline étant les paramètres clés de la couleur brute. Il existe deux grandes classes de transitions électroniques : inter-atomiques qui provoquent de larges fronts d'absorption et les transitions intra-atomiques permises pour certaines et interdites pour d'autres.

L'élément cuivre est le métal de transition de structure électronique $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$. À l'état métallique, le cuivre est un solide rouge brunâtre, malléable et ductile. Aussi, il entre dans la composition du pigment minéral : la malachite qui est le carbonate de cuivre hydraté de couleur verte. Les oxydes de métaux de transition sont souvent colorés, et en particulier les oxydes à base de cuivre. Différents degrés d'oxydation de cuivre peuvent exister, à savoir Cu^0 ($3d^{10}4s^1$), Cu^+ ($3d^{10}4s^0$), Cu^{2+} ($3d^94s^0$) ou encore Cu^{3+} ($3d^84s^0$). À cause de la variété de ces degrés d'oxydation, le cuivre peut être stabilisé dans un grand nombre de coordinations, ce qui augmente les possibilités de réarrangement. Les coordinations les plus fréquentes de cet

élément dans les composés de type oxyde sont : octaèdre (O_h), plan carré (D_{4h}), coordinence linéaire ($\text{D}_{\infty h}$), tétraèdre (T_d) et pyramide à base carrée (C_{4v}).

Quelques exemples d'oxydes à base de cuivre, leurs couleurs selon le degré d'oxydation et la structure cristalline sont reportés dans le Tableau II-8.

Tableau II-8 : Composés d'oxydes de cuivre avec différents types de coordination

Formule du composé	Nom du minéral	Degré d'oxydation du cuivre	Coordinnance du cuivre et groupe ponctuel	Enchaînement du cuivre	dCu-O (Å)	Couleur du matériau
CuO	Tenorite	+II	4 (D_{4h})	Plans carrés liés par sommets	2 x 1,951 2 x 1,961	noir
Cu₂O	Cuprite	+I	2 ($\text{D}_{\infty h}$)	1 O commun à 4 haltères	2 x 1,840	rouge
CuAlO₂	Delafossite	+I	2 ($\text{D}_{\infty h}$)	Haltères isolées	2 x 1,868	blanc

La compilation des différents types d'oxydes à base de cuivre permet de dégager quelques tendances quant à la coordination préférentielle observée pour certains degrés d'oxydation. Par exemple, le cation Cu^+ est stabilisé en coordinence de type ($\text{D}_{\infty h}$), alors que Cu^{2+} peut avoir trois coordinations : octaédrique avec partage d'au moins un oxygène, pyramide à base carrée ou bipyramide à base triangulaire (généralement isolées) et plan carrée (isolé ou lié par le sommet). Pour le cation Cu^{3+} rarement rencontré, l'environnement préférentiel est l'octaèdre. Il faut noter que certaines distorsions peuvent avoir lieu pour certains polyèdres de coordination. Parmi ces distorsions, l'effet Jahn-Teller du cation Cu^{2+} en site octaédrique, qui provoque une dilatation ou une compression de l'octaèdre suivant une des trois directions de l'espace.

D'autre part, le cation Zn^{2+} contrairement au cuivre ne s'illustre pas par sa variété de coordinations. Il présente généralement une affinité marquée pour la coordination tétraédrique si bien que la compétition pour l'occupation des sites octaédriques se fera entre le cation Cu^{2+} et le cation trivalent Al^{3+} . Enfin, le cuivre sera dans le réseau le seul élément possédant des orbitales d partiellement vides, donc il pourra donner lieu à des transitions intra-atomiques d-d dans l'un ou l'autre de ses environnements [Le Nestour, (2006)].

Les analyses UV –Vis ont été effectuées sur l'ensemble des échantillons $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400 et les spectres sont reportés sur la Figure II-25. Le spectre de Zn_6Al_2 HT400 comporte deux bandes d'absorption, la première bande est centrée à 250 nm et la deuxième à 290 nm. Cette dernière bande correspond au transfert de charge entre la bande de valence (O^{2-} , $2p^6$) et la bande de conduction (Zn^{2+} , $4s^0$, $4p^0$). En effet, les niveaux énergétiques des orbitaux vides de l'aluminium sont trop élevés pour être impliqués dans le transfert de charge. La bande caractéristique de ZnO autour de 400 nm apparaît faiblement sous forme d'un petit épaulement pour l'échantillon $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400.

Pour les échantillons calcinés contenant du cuivre, une bande autour de $\lambda = 300$ nm est observée tandis qu'une autre centrée à 450 nm est uniquement détectée pour le solide Cu_6Al_2 HT400. Ces bandes sont attribuées à des transitions de type transferts de charge ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$

isolés dans l'environnement octaédrique). Ainsi, les spectres de ces échantillons montrent une bande large centrée à 700 nm. Elle caractérise la transition permise $^2\text{E}_g \rightarrow ^2\text{T}_{2g}$ des ions Cu^{2+} dans un environnement octaédrique distordu des sites d'alumine de surface avec une structure de type spinelle. La bande large observée à 325 nm correspond au transfert de charge impliquant les espèces $\text{Cu}^{2+}-\text{O}^{2-}-\text{Cu}^{2+}$ en forme des clusters ou de grosses cristallites (bulk) [Velu et al., (2000)] [Turco et al., (2004), a]. On peut déduire que la calcination des échantillons cuivriques conduisant à la formation des ions Cu^{2+} sous forme de clusters ou de grosses cristallites à côté des ions Cu^{2+} isolés.

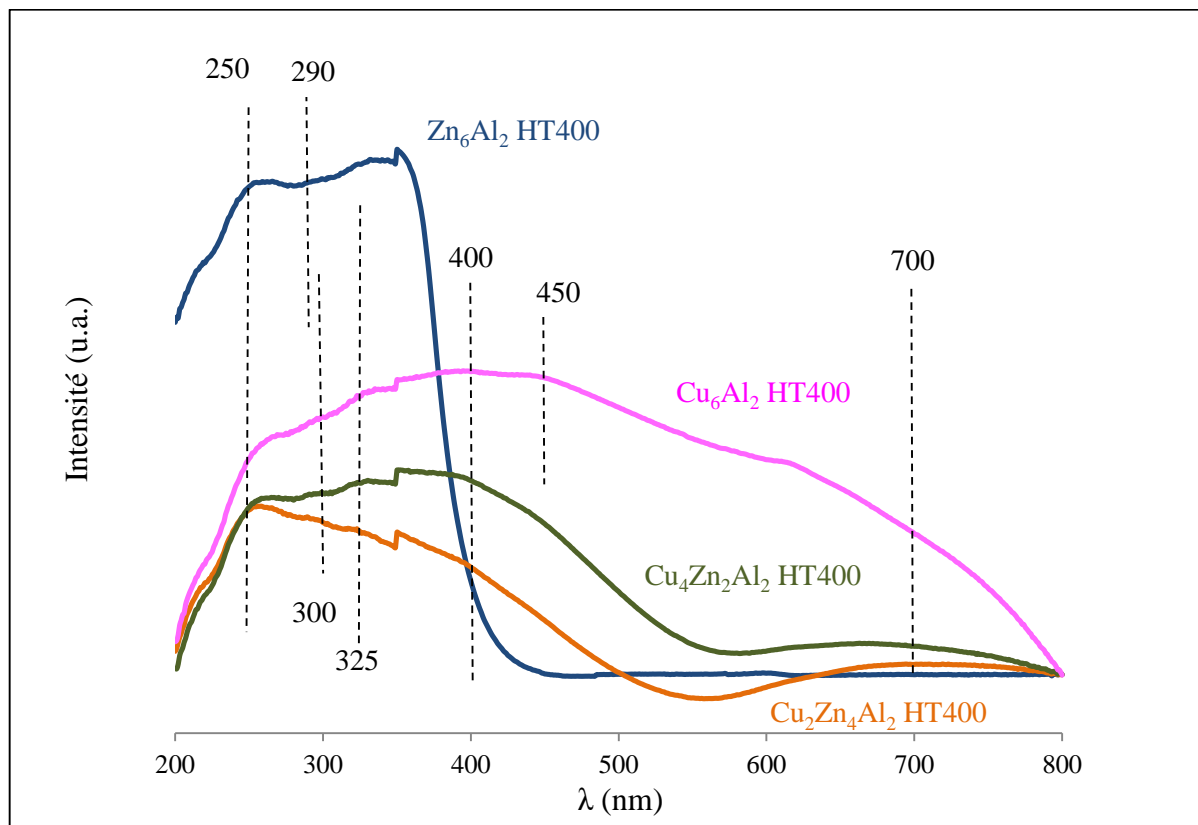


Figure II-25 : Spectres UV-Visible des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°C dans la zone spectrale 200-800 nm

II.2.7 Étude des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à différentes températures par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)

Pour mieux comprendre l'environnement et déterminer la nature des ions de cuivre présents dans les solides calcinés, une étude de la calcination des hydrotalcites par la technique RPE a été effectuée entre la température ambiante et 600°C .

La Figure II-26 illustre les spectres RPE de l'échantillon $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT enregistrés à -196°C en fonction de température de la calcination de l'échantillon sous air. Avant chaque analyse RPE, l'échantillon est placé sous vide ($8,6 \times 10^{-5}$) pendant 10 min. Tous les spectres RPE obtenus sont constitués d'une superposition de deux signaux: le premier est un signal axial typique de la structure hyperfine des cations Cu^{2+} isolés présentant des composantes parallèles et perpendiculaires. Tous les paramètres RPE de ce signal sont regroupés dans le Tableau II- 9.

Le second est un signal large et isotrope identifié par $g_{\text{iso}} = 2,14$ et $\Delta H_{\text{pp}} \sim 290\text{-}400$ G. Il est caractéristique de la formation de petits agrégats d'ions Cu^{2+} (clusters).

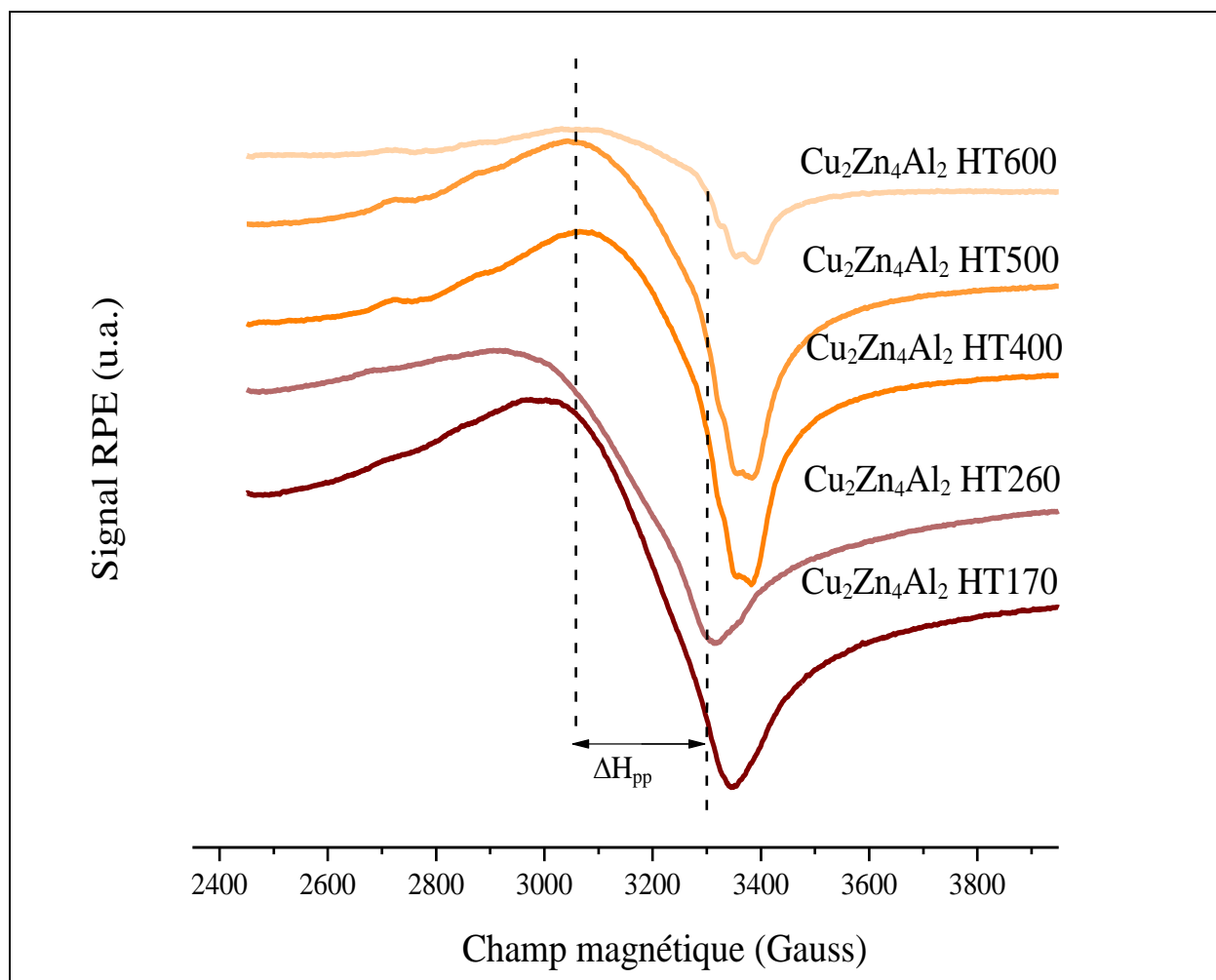


Figure II-26 : Spectres RPE enregistrés à -196°C du solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT calciné à différentes températures entre 170° et 600°C

La valeur de $A_{//}$ dépend de la symétrie du site où sont localisés les ions Cu^{2+} ainsi que du nombre des liaisons qui les entourent. Pour le solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT, la valeur de $A_{//} = 117$ G indique que les ions Cu^{2+} se trouvent dans une structure pyramide à basse carrée. En effet, la calcination à 170° et 260°C induit un accroissement progressif de $A_{//}$ (Tableau II-9). Ce résultat reflète et met en évidence le changement environnemental des ions Cu^{2+} . Quand $A_{//}$ est comprise entre 130 et 140 G, les ions Cu^{2+} se trouvent entourés par 6 ligands dans une symétrie octaédrique distordue tétraгонаlement sous l'effet de Jahn-Teller ou bien bipyramidale à base carrée. À partir de 400°C , $A_{//}$ reste égale à 160 G, les ions Cu^{2+} peuvent être coordonnés soit à 8 ligands et situés dans une symétrie cubique, soit à 7 ligands et se trouvent dans une structure octaédrique [Aboukaïs et al., (1996)]. Ces derniers ions sont localisés dans la masse du solide ou près de la surface.

D'autre part, une diminution de l'intensité des spectres est révélée à partir de 260°C . Toutefois, la calcination peut favoriser la formation de grosses cristallites non détectées par

RPE et qui peut également causer cette chute d'intensité du signal relatif aux ions Cu^{2+} isolés. Pour confirmer cette hypothèse, des analyses de chimisorption ont été effectuées, pour les solides calcinés à 400°, 500° et 600°C afin de calculer la dispersion des ions Cu^{2+} à la surface des catalyseurs puisque l'intensité du signal peut être reliée à la dispersion de ces ions (Voir Annexe 1 (page 254)). Les résultats de ces analyses sont donnés dans le Tableau II-9. Pour le solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT, plus la calcination est forte, plus la dispersion des ions Cu^{2+} est faible, et par conséquent la quantité non détectable par RPE est importante (signal plus large), ceci met en évidence la contribution des agglomérats formés à haute température à la diminution de l'intensité du signal RPE. Ces observations confirment la présence de CuO non détecté par DRX pour $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 (Figure II-18 (b)).

Tableau II-9: Variation des paramètres RPE des échantillons $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT (x=2, 4 et 6) durant la calcination sous air (Intensité : intensité par mg du catalyseur (I/m_{cata}), D : dispersion des atomes de cuivre à la surface du catalyseur)

Échantillon	g//	A//	g _⊥	A _⊥	I/m_{cata}	D (%)
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT	2,39	117	2,06	--	303	--
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT170	2,36	130	2,06	--	108	--
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT260	2,31	140	2,06	--	82	--
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400	2,32	160	2,06	29	88	11,16
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT500	2,32	160	2,05	--	87	11,59
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT600	2,31	160	2,06	26	34	9,24

Échantillon	g//	A//	g _⊥	A _⊥	I/m_{cata}	D (%)
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT	nd	nd	nd	nd	nd	--
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT170	nd	nd	nd	nd	nd	--
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT260	nd	nd	2,06	33	3	--
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400	2,33	150	2,06	30	19	2,95
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500	2,32	160	2,06	29	12	2,34
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600	2,32	160	2,06	26	75	5,83

Échantillon	g//	A//	g _⊥	A _⊥	I/m_{cata}	D (%)
Cu_6Al_2 HT	2,32	160	2,06	30	137	--
Cu_6Al_2 HT170	2,32	160	2,06	26	160	--
Cu_6Al_2 HT310	2,32	160	2,06	29	97	--
Cu_6Al_2 HT400	2,32	150	2,05	32	195	5,30
Cu_6Al_2 HT500	2,34	134	2,05	28	30	16,24
Cu_6Al_2 HT600	2,32	160	2,06	28	146	9,86

En ce qui concerne le solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT calciné, tout d'abord à 170°C, l'intensité du signal correspondant à la structure hyperfine est négligeable, ce qui suppose la présence de fortes interactions dipolaires entre les ions Cu^{2+} qui peuvent exister sous forme de grosses particules. En augmentant la température de calcination, le signal commence à être visible, c'est-à-dire que les interactions dipolaires diminuent à cause de la formation de plus petites cristallites de CuO ou bien à cause de l'augmentation du nombre des ions Cu^{2+} isolés détectés par RPE. À 400° et 500°C, le signal obtenu est large et la structure hyperfine est mal résolue (Figure II-27 (c)), donc il y a eu plus de formation des petites cristallites (clusters) que des ions Cu^{2+} isolés. À 600°C, le spectre devient mieux résolu et plus intense, les ions Cu^{2+} formés sont isolés et mieux dispersés à la surface du catalyseur (Tableau II-9).

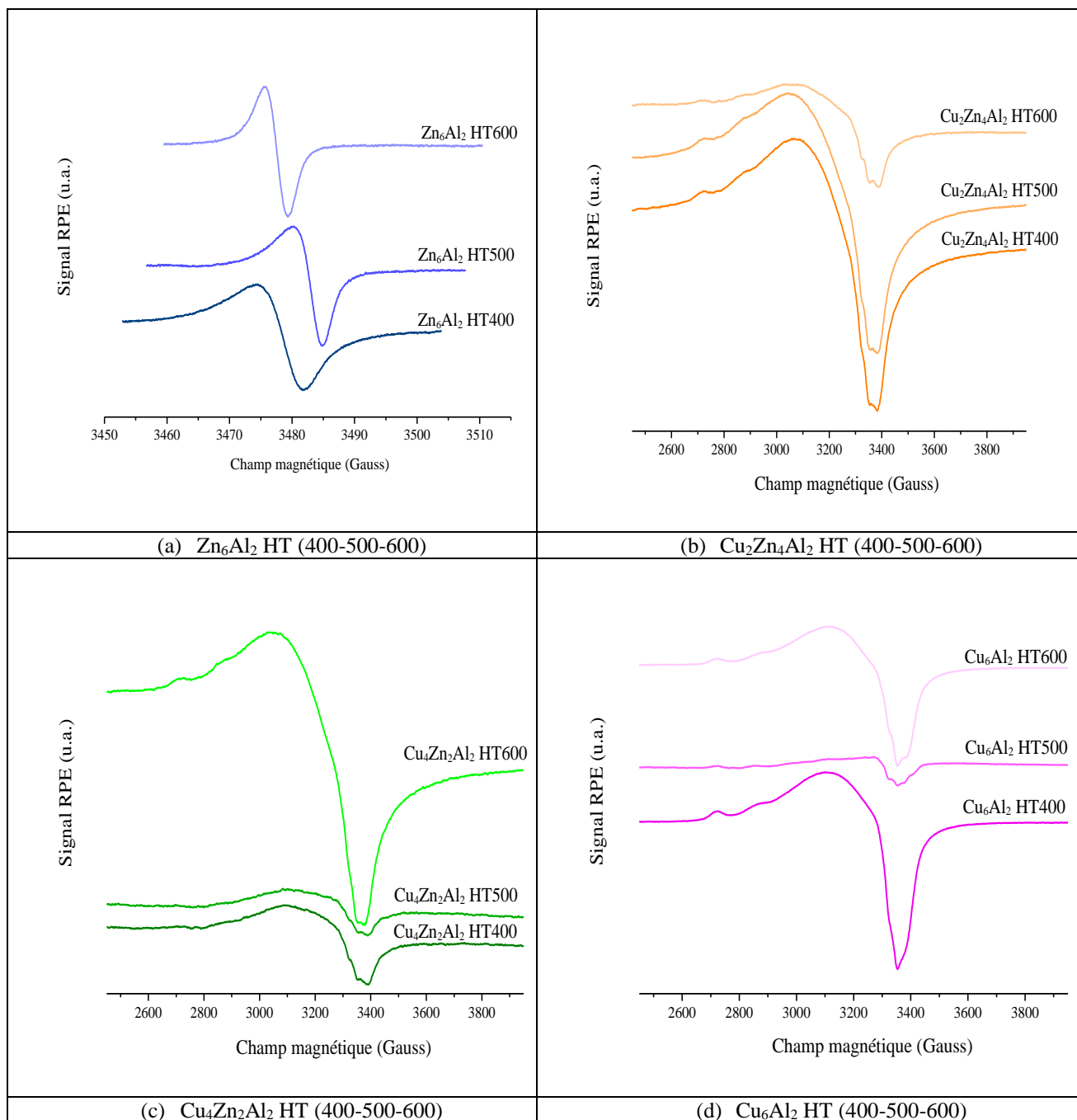


Figure II-27 : Spectres RPE enregistrés à -196°C des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à différentes températures entre 170° et 600°C [(a) Zn_6Al_2 HT(400-500-600), (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT(400-500-600), (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT(400-500-600) et (d) Cu_6Al_2 HT(400-500-600)]

En substituant complètement Zn^{2+} par Cu^{2+} , les spectres RPE du solide Cu_6Al_2 HT calciné à différentes températures montrent toujours la superposition de 2 signaux avec une structure hyperfine bien résolue dès les premières températures de calcination. De plus, les ions Cu^{2+} occupent initialement une symétrie cubique ou octaédrique avec une valeur de $A_{//} = 160$ G. Notons qu'au-dessus de 400°C , le signal devient plus large et l'intensité diminue mais sans être en corrélation avec la dispersion (Figure II-27 (d)). À 500°C , il y a eu une diminution brutale de l'intensité du signal suite à la formation des agglomérats ainsi qu'un réarrangement de l'environnement des ions Cu^{2+} qui est signalé par la diminution de $A_{//}$ de 150 G à 134 G. À

600°C, la formation des agglomérats est moins importante et les ions Cu^{2+} isolés sont bien dispersés (Tableau II-9).

Il faut noter que les spectres RPE enregistrés pour les catalyseurs Zn_6Al_2 HT 400, 500 et 600 ont présenté un seul signal avec $g_{\text{iso}} = 1,96$. Ce signal relié au zinc sera développé en détails dans le chapitre suivant.

II.2.8 Réduction en Température Programmée (RTP) des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT (400-500 et 600) calcinés

Les catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400 ont été caractérisés par Réduction en Température Programmée (RTP) suivant le protocole décrit dans l'annexe 1. Les profils RTP obtenus sont regroupés dans la figure II-28.

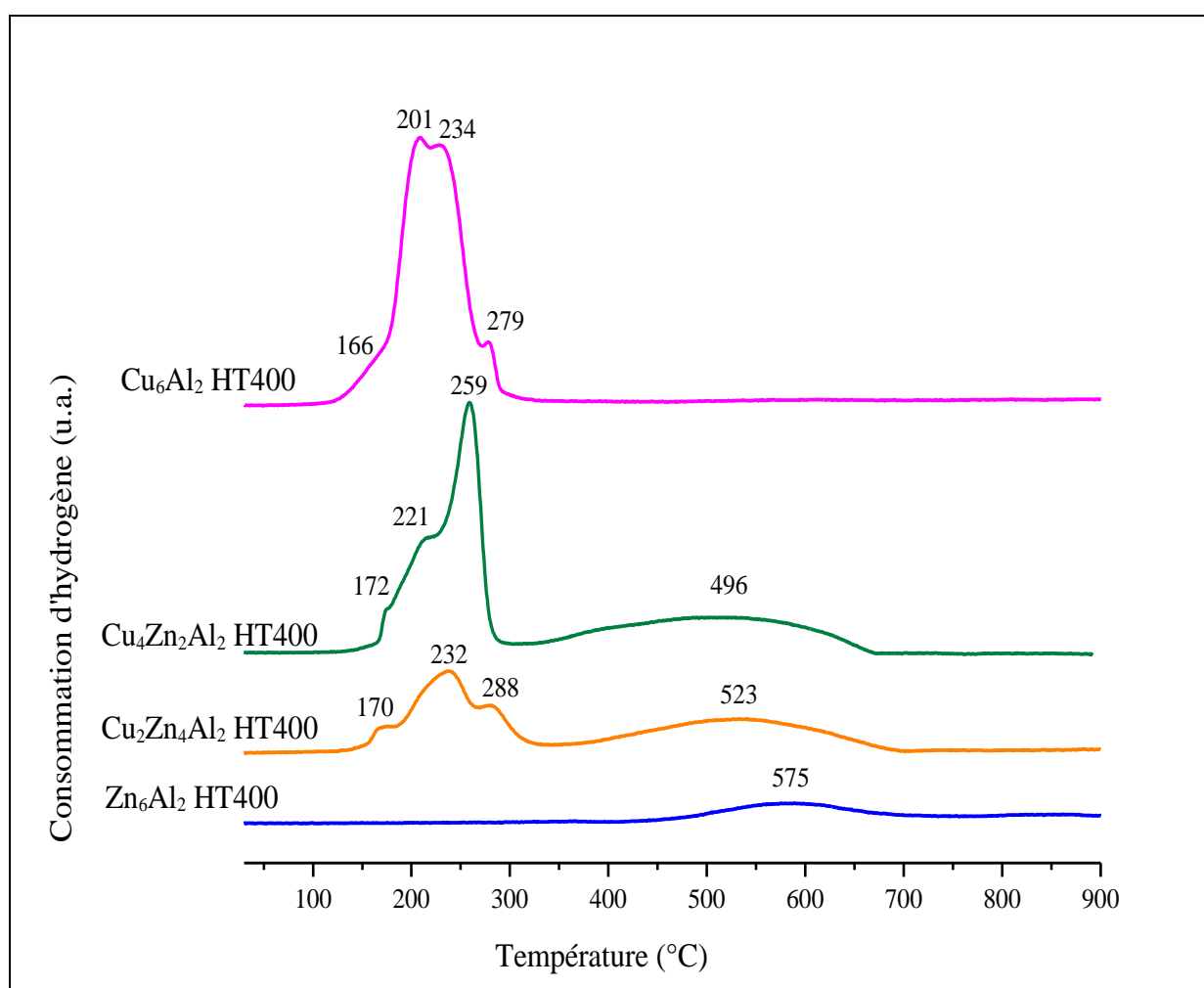


Figure II-28 : Profils RTP des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°C

Généralement, il est admis que les oxydes de zinc et/ou d'aluminium ne se réduisent pas dans l'intervalle de température étudiée. Pour l'échantillon Zn_6Al_2 HT400 présenté sur la Figure II-28, une consommation d' H_2 est révélée à 575°C. Cette observation peut s'expliquer par les propriétés des oxydes de zinc. En effet, il est connu dans la littérature [McCluskey et Jokela,

(2009)] que les oxydes de zinc sont généralement des semi-conducteurs et présentent des défauts dans la structure. Pour cela, nous supposons que la consommation d'hydrogène observée à 575°C peut être due à une quantité d'hydrogène piégée dans la structure. De plus, nous remarquons que ce pic se décale vers les températures les plus basses en substituant Zn^{2+} par Cu^{2+} et il disparaît complètement dans le cas du solide Cu_6Al_2 HT400. Ceci confirme que ce pic de consommation d'hydrogène est relié à la présence du zinc.

Les profils RTP des échantillons renfermant du cuivre montrent la présence de plusieurs pics de consommation d'hydrogène entre 150° et 300°C (Figure II-28). Cette présence peut être attribuée à la réduction de différentes espèces d'oxydes de cuivre comme :

- L'oxyde de cuivre bien dispersé sans interaction avec le support,
- Les grosses particules d'oxyde de cuivre,
- L'aluminate de cuivre,
- Les ions Cu^{2+} inclus dans des sites octaédriques d' Al_2O_3 ,
- Les ions Cu^{2+} logés dans des lacunes dans l'oxyde de zinc ou l'aluminate de zinc, [Turco et al., (2007)]

À titre de comparaison, une réduction d'un oxyde de cuivre pur CuO a été effectuée dans les mêmes conditions d'analyse et les résultats ont montré la présence d'un seul pic correspondant à cet oxyde autour de 270°C. Pour avoir plus de détails, les profils TPR ont été déconvolués dans une zone de température comprise entre 100° et 350°C où sont comprises les températures auxquelles s'effectue la réaction de vaporeformage du méthanol. Les profils de déconvolution sont regroupés dans la figure II-29.

Pour le solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 (Figure II-29 (a)), trois pics de consommation d'hydrogène sont distingués. Le premier pic centré à 170°C est caractéristique de la réduction des particules d'oxyde de cuivre isolé (ou bien sous forme de nanoclusters) bien dispersés et sans interaction avec la matrice (libre). D'autre part, l'analyse RPE de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 a mis en évidence la superposition de deux signaux : un premier hyperfin correspondant à des espèces Cu^{2+} isolées bien dispersées non détectées par DRX et un deuxième isotrope caractérisant des ions Cu^{2+} sous forme de clusters. Le premier type d'espèce Cu^{2+} peut être corrélé au premier pic RTP à 170°C. Le deuxième pic centré à 232°C peut être dû au chevauchement de la réduction de particules de CuO logées dans des zones pauvres en zinc (non détectées en DRX) avec la décomposition et/ou la réduction naissante des ions carbonates restants (oxycarbonates). Des études RTP ont été menées par Alejandro et al. sur des hydrotalcites Cu-Al non calcinées [Alejandro et al., (1999)]. Ils ont montré que la présence d'hydrogène favorise la décomposition des ions carbonates ou nitrates. Ainsi, ils ont mis en évidence la présence de deux types de carbonates : le bidenté qui est fortement lié aux ions Cu^{2+} dans les interfeuillettes et le monodenté faiblement lié à ces ions. De plus, ils ont attribué le CO_2 dégagé pendant la réduction des ions Cu^{2+} (227° - 327°C) à la décomposition de l'ion carbonate bidenté. D'autre part, cette décomposition ne consomme pas d'hydrogène mais elle peut prendre place dans le même intervalle de température correspondante à la réduction des ions Cu^{2+} . Notons qu'après calcination, la décomposition de la structure hydrotalcite de nos échantillons est partielle ainsi que la présence d'oxycarbonates $(\text{Cu,Zn})_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16-x}\text{O}_{x/2}\text{CO}_3$ a été mise en évidence lors de

l'analyse infrarouge, ceci rend l'attribution du second pic plausible. Par ailleurs, le dernier pic observé à 288°C serait dû à la réduction de CuO en différentes interactions avec la matrice Zn-Al .

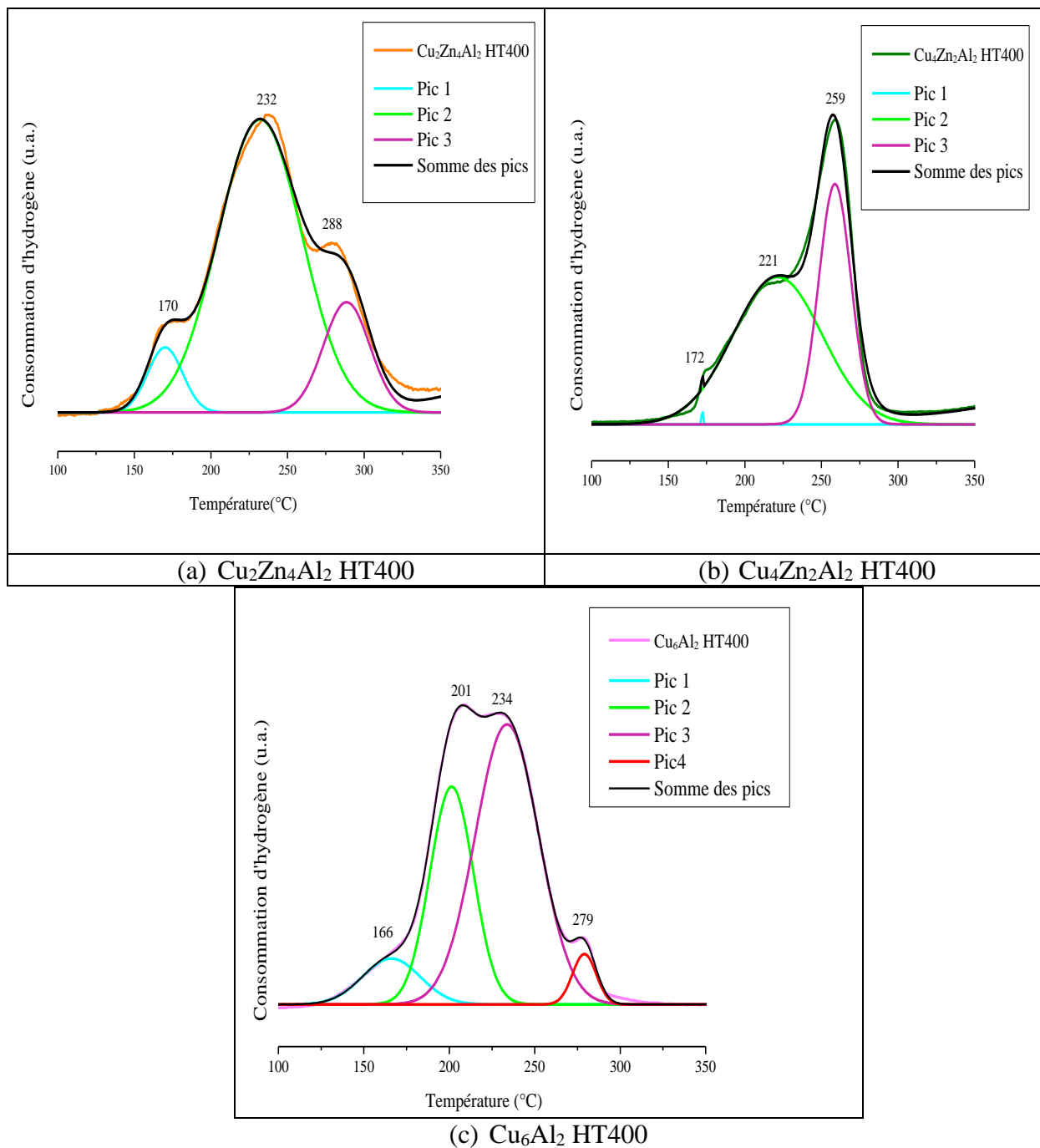


Figure II-29: Déconvolution des profils RTP entre 100° et 350°C des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT ($x = 2, 4$ et 6) calcinés à 400°C [(a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et (c) Cu_6Al_2 HT400]

En augmentant la quantité de cuivre dans le solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et par comparaison avec l'échantillon $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, l'allure du profil RTP de ce solide a évolué entre 200° et 300°C (Figure II-29 (b)) en montrant un déplacement du deuxième et troisième pic vers des plus basses températures (221°C et 259°C). Ceci peut s'expliquer d'une part par la

présence de grosses particules CuO accessibles à la réduction plus facilement (déplacement du deuxième pic) et d'autre part par l'affaiblissement des interactions entre les ions Cu^{2+} et la matrice Zn-Al (déplacement du troisième pic). En effet, cette observation est corroborée avec les résultats DRX du $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 qui ont révélé la formation des grosses particules CuO avec une taille des cristallites égale à 3,6 nm (Tableau II-7 page 92). De plus, ces résultats sont en accord avec les données RPE puisque l'intensité du signal anisotrope formée est de très faible intensité à cause de la présence dominante des grosses particules CuO qui échappent à la détection par RPE (voir Tableau II-9 page 103).

En substituant totalement Zn^{2+} par Cu^{2+} , le profil RTP de l'échantillon Cu_6Al_2 HT400 (Figure II-29 (c)) est peu différent en comparaison avec celui de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400. En effet, un pic de réduction d'un nouveau type d'espèces de cuivre est observé à 201°C , ce pic correspond à des particules granulaires de CuO (ou bien aux espèces de cuivre dans la phase malachite).

Par ailleurs, les valeurs expérimentales de la quantité d'hydrogène consommée dans la gamme de température de l'activité catalytique (entre 100° et 350°C) ont été calculées à partir des courbes RTP et comparées avec les valeurs théoriques (Tableau II-10).

Tableau II-10 : Valeurs de consommations théoriques, expérimentales d'hydrogène et pourcentages de cuivre réduit dans le cas des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400-500-600

Catalyseurs	Consommation théorique ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) [$100^\circ - 350^\circ\text{C}$]	Consommation expérimentale ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) [$100^\circ - 900^\circ\text{C}$]	Consommation expérimentale ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) [$100^\circ - 350^\circ\text{C}$]	Pourcentage des espèces de cuivre réduits % ($T^\circ\text{C}$)			
Zn_6Al_2 HT400	--	864	--	--	--	--	--
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400	2950,87	4194,3	2248	7 (170)	76 (232)	16 (288)	--
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400	6073,84	13761,9	8951	0,68 (172)	62,61 (221)	36,71 (258)	--
Cu_6Al_2 HT400	10232,44	7186	7186	8,53 (166)	30,50 (201)	57,13 (234)	3,84 (279)
Zn_6Al_2 HT500	--	773,6	--	--	--	--	--
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT500	2950,87	7567	4837,1	5,89 (201)	94,11 (221)	--	--
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500	6073,84	12960,6	9112	1,72 (185)	70,43 (228)	27,85 (264)	--
Cu_6Al_2 HT500	10232,44	13224,5	13224,5	2,42 (147)	25,50 (186)	65,48 (212)	6,6 (242)
Zn_6Al_2 HT600	--	523,2	--	--	--	--	--
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT600	2950,87	4503,4	3199,6	15,34 (157)	71,09 (176)	13,57 (182)	--
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600	6073,84	15520,4	12382,5	44,46 (160)	51,08 (182)	4,46 (219)	--
Cu_6Al_2 HT600	10232,44	16528,8	16528,8	2,15 (169)	35,22 (213)	15,26 (236)	47,37(262)

D'après les résultats du Tableau II-10, nous avons remarqué que la quantité d'hydrogène consommée augmente avec l'accroissement de la teneur de cuivre et que les valeurs expérimentales sont supérieures à celles théoriques. Cette consommation excessive ne peut pas être attribuée à l'erreur expérimentale inhérente à cette technique (plus que 5%). Plusieurs études ont admis que les oxydes de zinc et de cuivre sont capables de piéger une large quantité

d'hydrogène à la surface et/ou dans la structure cristalline [**Melià-Cabrera et al., (2002), b)** [**Fierro et al., (1994)**].

Fierro et al. ont montré que lorsque les mesures RTP sont réalisées dans des conditions inadéquates comme quantité initiale des espèces réductibles, concentration initiale d'hydrogène, vitesse de chauffage, etc.... les profils RTP mettent en évidence des anomalies dans leurs formes. Pour expliquer ces anomalies, ils ont supposé que la réduction peut coïncider avec des phénomènes d'adsorption et de désorption d'hydrogène suivant trois hypothèses :

- L'hydrogène est adsorbé à la surface du cuivre métallique,
- L'hydrogène est capté à l'intérieur de la structure cristalline du cuivre ou bien retenu par les défauts structuraux (dislocations, micro-vides.....),
- L'hydrogène est seulement consommé par les oxydes de cuivre surtout par ceux partiellement réduits.

De plus, ils ont considéré que la présence de ZnO dans les catalyseurs CuO-ZnO peut jouer un double rôle. En premier lieu, le frittage des cristallites de cuivre est empêché, affectant la quantité d'hydrogène piégée ou précipitée. En revanche, les couches limites de $\text{Cu}^0\text{-ZnO}$ et $\text{Cu}^0\text{-CuO-ZnO}$ peuvent montrer une influence sur l'activation d'hydrogène [**Fierro et al., (1994)**]. De plus, Gao et al. ont reporté que la propriété semi-conductrice de type p de ZnO induit la division hétérolytique ($\text{H}^{\delta+}\text{-H}^{\delta+}$) et que le phénomène spill over causé par la forte interaction Cu-ZnO influence significativement l'adsorption d'hydrogène sur ZnO [**Gao et al., (2013)**]. Rappelant que les profils RTP peuvent être également perturbés par la décomposition des carbonates résiduels (oxycarbonates) mise en évidence par infrarouge et en analyse thermique dans la gamme de température étudiée [**Kowalik et al., (2014)**]. De ce fait, la combinaison de tous ces effets peut expliquer les surconsommations d'hydrogène observées lors de l'analyse RTP.

La calcination du solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT à 500°C provoque un léger décalage du premier pic de réduction vers 200°C au lieu de 170°C par rapport au solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 (Figure II-30) sans variation notée du pourcentage de réduction (Tableau II-10). Ce résultat est en accord avec l'analyse RPE (Tableau II-9). Le deuxième pic est déplacé vers la plus basse température 221°C avec 94,11% de la réduction totale, ce pic peut être attribué à la présence de grosses cristallites CuO (déjà décrit pour $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400). Cette interprétation est confirmée par les résultats de DRX qui ont mis en évidence l'apparition des cristallites CuO pour ce solide (voir Figure II-18 page 92). Il est probable que les ions Cu^{2+} soient pontés par le biais d'anions O^{2-} et CO_3^{2-} dans la matrice Zn-Al. Suite à la calcination à plus haute température, ces pontages se brisent pour permettre la ségrégation des ions Cu^{2+} qui se réduisent plus facilement que des espèces de cuivre en interaction avec Zn^{2+} et/ou Al^{3+} réductibles à plus haute température. Ainsi, la calcination peut conduire à des modifications des interactions entre les espèces de cuivre et la matrice (décomposition des oxycarbonates). Avec le même raisonnement, les quatre pics de réduction du solide Cu_6Al_2 HT500 sont tous déplacés vers les températures les plus basses. De plus, l'analyse RPE de ce solide a révélé une chute d'intensité du signal RPE et ceci est dû à la formation d'agglomérats des ions Cu^{2+} (clusters) (Tableau II-9). Par contre, le profil

RTP du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 ne montre pas de modification au niveau de l'attribution des pics de réduction.

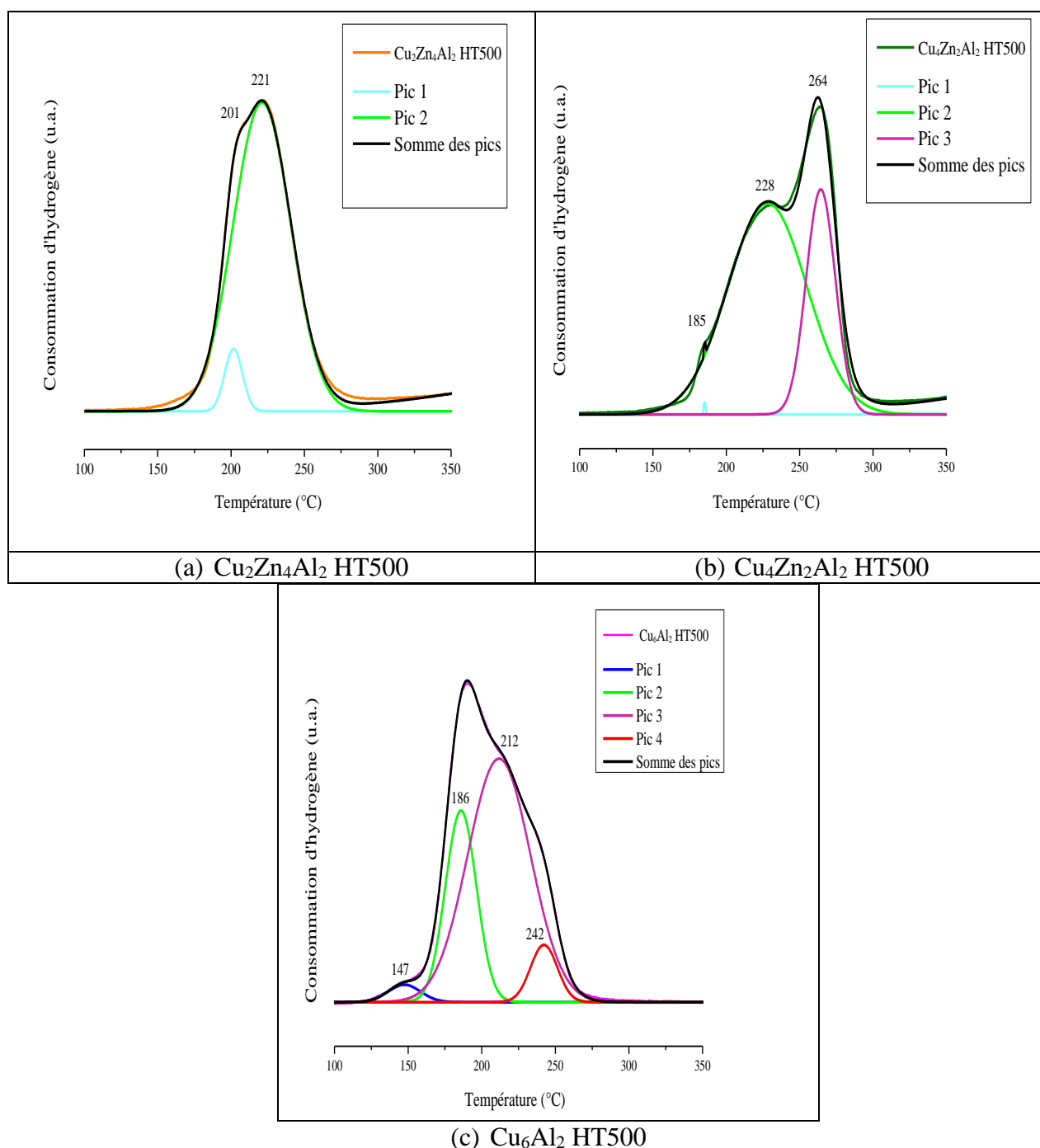


Figure II-30 : Déconvolution des profils RTP entre 100° et 350° C des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 500° C [(a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT500, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 et (c) Cu_6Al_2 HT500]

D'une manière générale, le traitement thermique des solides à 600° C peut modifier la nature et la réactivité des espèces CuO libres et celles en contact avec la matrice. Pour les échantillons $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT600 (Figure II-31 (a)) et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600 et (Figure II-31 (b)), nous remarquons que les pics de réduction s'affinent et ont lieu à de plus basses températures. De plus, la répartition des pourcentages a changé (Tableau II-10). Le déplacement du premier pic pourrait s'expliquer par la présence des particules de CuO libres qui se réduisent plus facilement. Le décalage du second et du troisième pic signifie plus d'accessibilité de

l'hydrogène aux espèces cuivre présentes sous forme des larges particules et celles en interaction avec la matrice, respectivement. Ceci est facilité par la décomposition et la disparition progressive des oxycarbonates. On suppose que ces dernières espèces de cuivre perdent leurs identités initiales.

La technique RTP permet d'identifier la nature chimique de la fraction des espèces chimiques de cuivre en interaction avec la matrice Zn-Al qui se réduisent à plus basses températures. Si elles sont des ions Cu^{2+} en solution solide dans la matrice, il est attendu qu'elles soient difficiles à être réduites et que le traitement à haute température permet de stabiliser la solution solide par diffusion de ces ions au sein du réseau cristallin. En revanche, les analyses RTP indiquent que la ségrégation de CuO a eu lieu. Pour cela, nous pouvons supposer que les ions Cu^{2+} , pontés par des anions O^{2-} à la surface des particules de ZnO ou d'AlO, préservent une identité comme des particules CuO qui peuvent être isolées. En chauffant, ces espèces Cu^{2+} peuvent migrer à la surface de ZnO, en formant des clusters qui deviennent plus larges et s'entremêlent avec des espèces de cuivre plus réductibles. Ceci donne naissance à des agglomérats de CuO qui développent moins d'interactions avec la matrice. La spéciation de cuivre dans des échantillons à base de cuivre a été reportée dans la littérature [**Fierro et al., (1996)**].

L'effet de calcination à 600°C est moins évident par rapport au solide Cu_6Al_2 HT600. L'allure RTP de cet échantillon ressemble à celui de Cu_6Al_2 HT500 avec un décalage des pics vers les plus hautes températures (Figure II-30 (c)). Ceci peut être influencé par l'absence de zinc qui contribue à la diminution de la température de réduction des espèces de cuivre, ainsi que par le changement structural de la matrice lors du réarrangement des carbonates restants et de la décomposition de la phase malachite qui persiste à des températures élevées.

En principe, l'évolution des températures de réduction peut être corrélée à des espèces de cuivre qui se ségréguent et qui se séparent de la matrice oxyde Zn-Al afin de fournir des agglomérats ou de nouvelles particules pour finalement former du Cu métallique réduit. Certaines études bibliographiques montrent que la réduction peut s'effectuer suivant deux étapes : $\text{Cu (II)} \rightarrow \text{Cu (I)}$ et $\text{Cu (I)} \rightarrow \text{Cu (0)}$ mais il est parfois difficile de distinguer entre les deux quand les ions Cu^{2+} sont fortement concentrés [**Atake et al., (2007)**]. D'après nos résultats de RTP, nous ne pouvons pas assumer le nombre réel d'étapes pour la réduction des espèces cuivriques à cause de la multiplication des pics.

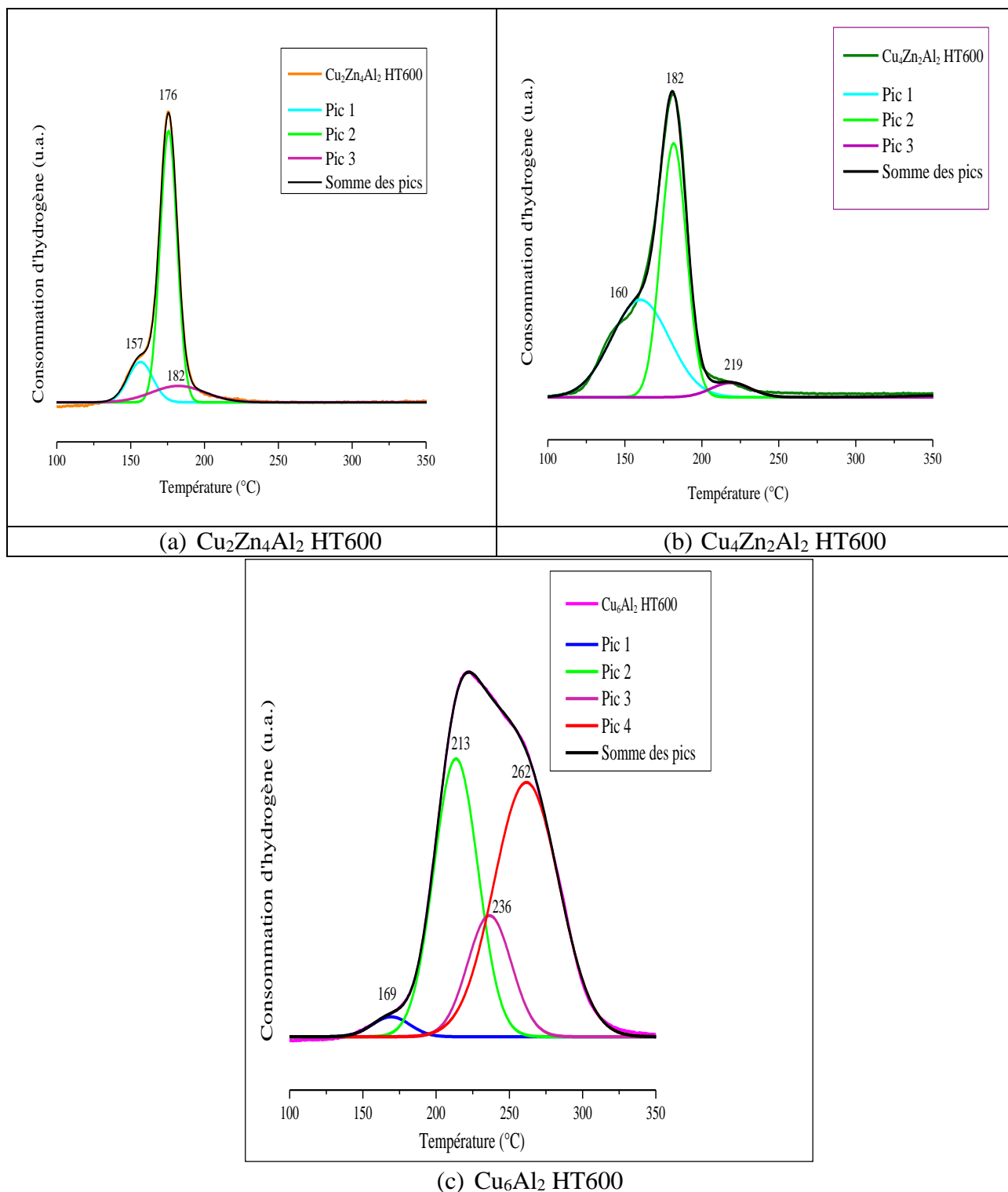


Figure II-31 : Déconvolution des profils RTP entre 100° et 350° C des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 600° C [(a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT600, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600 et (c) Cu_6Al_2 HT600]

Conclusion de la partie II

Les différentes caractérisations physico-chimiques montrent que tous les solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT préparés par voie hydrotalcite présentent bien la structure lamellaire quel que soit le degré de substitution du zinc par le cuivre. Cependant, la destruction thermique de la structure hydrotalcite varie suivant la teneur en cuivre. Ainsi, les résultats des études ATD et

Infrarouge in situ ont montré la formation des oxycarbonates $\text{Cu}_v\text{M}^{\text{II}}_w\text{M}^{\text{III}}_x\text{O}_y(\text{CO}_3)_z$ durant la décomposition de la structure hydrotalcite. La calcination des solides à 400°C n'est pas suffisante pour une destruction totale de cette structure. Des calcinations à 500° et 600°C ont montré une meilleure cristallisation ainsi que la formation d'oxydes.

Les résultats DRX des échantillons calcinés ont montré la formation de cristallites de CuO pour les échantillons à forte teneur en cuivre ($x=4$ et 6) et des cristallites de ZnO pour ceux à faible teneur en cuivre ($x=0$ et 2). D'autre part, les analyses RPE ont révélé la présence des cristallites de CuO de petite taille pour l'échantillon $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT 400 - 500 non détectés en DRX. Les analyses par Réduction en Température Programmée ont montré que les échantillons contenaient plusieurs types d'espèce de cuivre réductibles. Cependant, la complexité des systèmes Cu-Zn-Al, le faible degré de cristallisation des oxydes, l'existence de solution solide et la présence des espèces oxycarbonates ne permet pas d'effectuer des calculs quantitatifs à partir des consommations d'hydrogène et de préciser avec certitude les étapes de réduction des espèces de cuivre.

Après caractérisation, tous les solides calcinés aux différentes températures ont été testés dans la réaction de vaporeformage du méthanol afin d'évaluer leurs performances catalytiques dans cette réaction et de choisir le meilleur catalyseur.

PARTIE III : Test catalytique de vaporeformage du biométhanol

Dans cette partie, nos catalyseurs sont étudiés dans la réaction de vaporeformage du méthanol dans le but de produire de l'hydrogène avec une bonne sélectivité. Il faut tenir en compte de la production de CO et de CH_4 en plus des produits principaux de la réaction qui sont l' H_2 et le CO_2 . Donc, l'absence ou la faible quantité de CO est caractéristique d'un système catalytique performant.

Le montage du test catalytique ainsi que toutes les conditions opératoires inhérentes à l'optimisation et à l'utilisation de ce test catalytique sont présentées en annexe 2.

III.1 Tests catalytiques des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400

Pour l'ensemble des tests catalytiques, le débit de mélange liquide injecté avant évaporation à 160°C est de $0,8 \text{ mL.h}^{-1}$. Le rapport R (eau/méthanol) est fixé à 2 et la masse du catalyseur utilisé est d'environ de 75 mg. Le changement d'un de ces paramètres sera signalé le cas échéant. Sous les mêmes conditions utilisées et en absence de catalyseur, des tests préliminaires ont été effectués et ont montré que la réaction de vaporeformage du méthanol ne se produit pas dans la gamme de température étudiée.

Avant chaque test, le catalyseur à étudier est traité sous un flux d'argon de 25 mL. min^{-1} à 200°C , pendant deux heures, afin d'éliminer l'eau physisorbée et les différentes impuretés adsorbées à sa surface. Ensuite, le catalyseur est chauffé progressivement de 200° à 350°C pendant 3h. Cette montée en température sera appelée Montée 1 (MT1) dans la suite du manuscrit. Les résultats de l'évolution du taux de conversion du méthanol en fonction de la température et en présence des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT sont représentés sur la Figure II-32.

En présence du solide Zn_6Al_2 HT400, la réaction de vaporeformage du méthanol ne s'effectue pas. Par contre, une autre réaction est produite et le méthanol a été converti (avec environ 53% à 350°C) en hydrogène et formaldéhyde. La courbe de conversion de ce solide n'est pas présentée sur la Figure II-32.

Après l'addition de cuivre en différentes teneurs sur le zinc, les courbes d'évolution du taux de conversion du méthanol des échantillons $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 (18,7 % en masse de cuivre) et Cu_6Al_2 HT400 (64,9 % en masse de cuivre) montrent une augmentation progressive entre 200° et 225°C . Par contre, pour l'échantillon $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 (38,6 % en masse de cuivre), aucune conversion du méthanol n'est observée dans cet intervalle de température. Cependant, au-delà de 240°C , le taux de conversion augmente jusqu'à atteindre 93% à 274°C .

Par comparaison entre les courbes de conversions théoriques du rapport $R = S/C = 2$ présentée dans le chapitre 1 (voir Figure I-7 page 28) et du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400, nous trouvons que les valeurs expérimentales obtenues sont inférieures à celles théoriques, par exemple : à 256°C , la conversion du méthanol pour $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 atteint 82,5% alors que théoriquement, elle est environ 90%.

Par ailleurs, le taux de conversion du méthanol ainsi que la composition gazeuse des produits principaux issus de la réaction du vaporeformage du méthanol sur ces catalyseurs sont reportés dans le Tableau II-11.

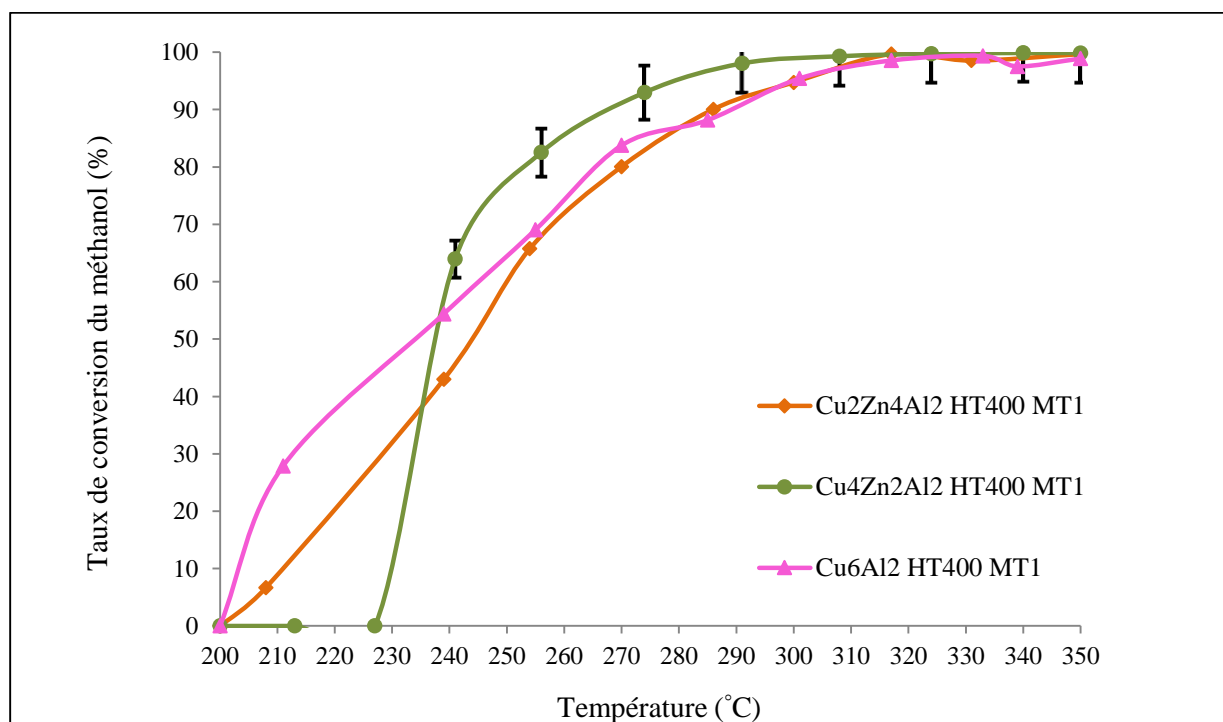


Figure II-32 : Évolution du taux de conversion de méthanol en fonction de la température en présence des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400 °C pendant la montée 1 (MT1)

Tableau II-11 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 1 (MT1) du vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400

Catalyseurs	T (°C)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	Conversion (%)
Cu₂Zn₄Al₂ HT400 MT1	200	--	--	2,73	--
	250	24,63	0,18	74,68	65,73
	300	24,35	0,85	74,58	94,73
	350	23,65	1,93	74,38	99,66
Cu₄Zn₂Al₂ HT400 MT1	200	--	--	2,45	--
	250	24,30	--	75,41	82,53
	300	24,65	0,46	74,68	98,04
	350	23,08	1,53	75,37	99,85
Cu₆Al₂ HT400 MT1	200	--	--	--	--
	250	24,72	0,18	74,56	69,07
	300	24,00	1,05	75,01	95,42
	350	23,99	2,27	75,98	98,89

Il est important de noter que pour être le catalyseur le plus performant dans le vaporeformage du méthanol, il ne suffit pas d'avoir une bonne conversion en méthanol mais le solide doit également présenter une bonne composition gazeuse en différents produits formés. Ainsi, si nous considérons l'intervalle de température 200°-250°C, nous constatons l'absence de dihydrogène formé à 200°C (Tableau II-11). À partir de 250°C, le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 se

montre plus sélectif en H_2 (plus proche de la stœchiométrie de la réaction 75%) que $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400 et ne présente aucune formation de CO (Tableau II-11).

Si on compare les compositions gazeuses de CO obtenues à 300° et 350°C en présence de Cu_6Al_2 HT400 (1,05% à 300°C et 2,27% à 350°C) et de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 (0,46% à 300°C et 1,53% à 350°C), il s'avère que le catalyseur Cu_6Al_2 produit le plus de CO, tandis que le couplage de cuivre et zinc a un effet bénéfique en diminuant la quantité de CO formé (Tableau II-11). En même temps, les compositions gazeuses d' H_2 et de CO_2 montrent toujours des valeurs dans les normes stœchiométriques pour $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400. D'autre part, pour tous ces catalyseurs, aucune formation de CH_4 n'est observée.

Le bilan carbone des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400 est représenté dans la Figure II-33. D'après cette figure, nous remarquons que le $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 montre des valeurs plus faibles par rapport à celles de Cu_6Al_2 HT400, ceci souligne que la quantité de carbone adsorbée au niveau de Cu_6Al_2 HT400, est inférieure à celle adsorbée sur le solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400.

En effet, une partie du CO et du CO_2 et des sous-produits de réaction formés peut rester adsorbée sur le catalyseur, ceci entraîne par la suite la possibilité de formation de certains produits carbonatés aboutissant à un bilan carbone inférieur à 1 (cas de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400). Le solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 montre toujours un bilan carbone proche de 1 quel que soit la température de la réaction. Ce résultat peut être relié à la formation de grosses cristallites de cuivre formées mise en évidence par RPE (voir Tableau II-9 page 103) en présence de grande teneur en cuivre influençant en partie les équilibres des réactions secondaires mises en jeu (RWGS, etc..) [Mrad, (2011)]. Ce point sera expliqué plus loin dans le manuscrit.

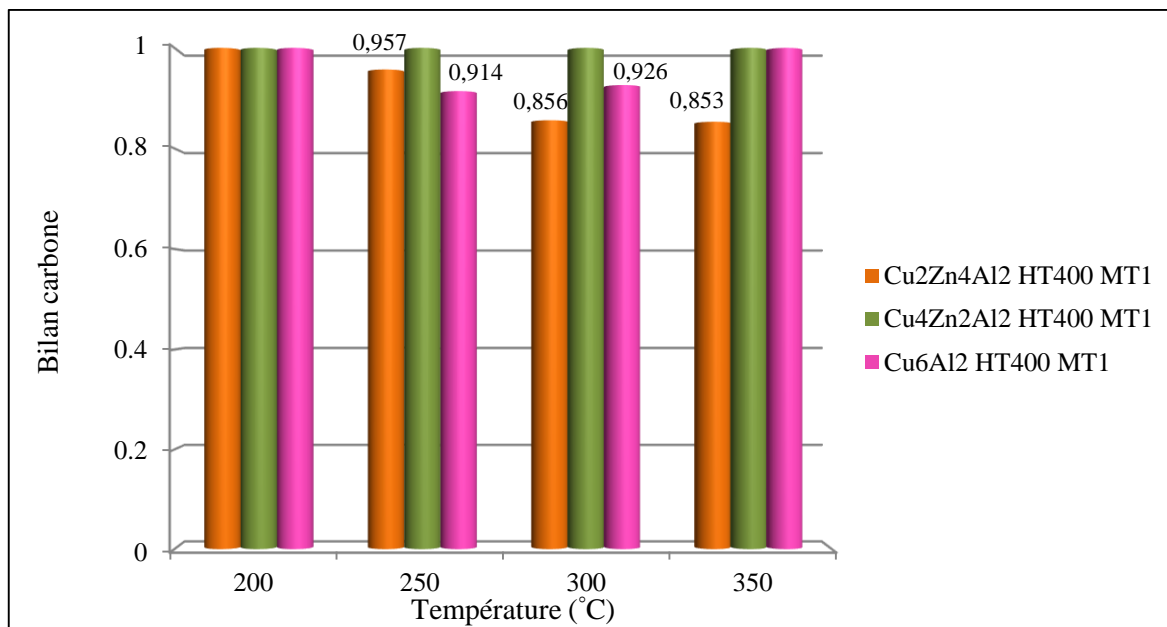


Figure II-33 : Variation du bilan carbone en fonction de la température de réaction des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400°C

D'après ces résultats, nous pouvons dire que le solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 peut être classé comme le meilleur catalyseur dans la réaction de vaporeformage du méthanol puisqu'il présente la meilleure conversion de méthanol, la moindre formation de CO et un bilan de carbone complet. De plus, il semble que l'un des facteurs clefs pour une bonne conversion est la teneur de cuivre dans l'échantillon. Ainsi, la présence de zinc à côté du cuivre permet d'obtenir une bonne composition gazeuse en hydrogène tout en minimisant la formation de CO, ceci peut s'expliquer par le fait que les sous-produits carbonatés sont déstabilisés à la surface du catalyseur et sont transformés en CO_2 .

Pour expliquer en partie les performances catalytiques, nous revenons vers les calculs effectués du pourcentage de cuivre réduit correspondant à chaque catalyseur dans l'intervalle 100°C - 350°C (voir Tableau II-10 page 108). Au-dessous de la température 210°C , la meilleure performance observée pour Cu_6Al_2 HT400 peut être due à la réduction de 39,03 % des espèces de cuivre dispersées au lieu de 7 % pour $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 et 0,68 % pour $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400. De plus, ces résultats confirment l'ordre des courbes de conversion donné par la Figure II-32. Au-delà de 220°C , le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 qui devient le plus performant révèle une réduction de 99,32 % des cristallites de CuO, alors que les deux autres catalyseurs montrent des courbes de conversion du méthanol quasiment similaires.

Afin d'approfondir la compréhension des résultats catalytiques, nous avons étudié nos catalyseurs après montée 1 (MT1) en s'appuyant sur différentes caractérisations physico-chimiques.

III.2 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400 après montée 1 (MT1)

III.2.1 Étude par Diffraction des Rayons X (DRX) des catalyseurs

Les échantillons $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400 ont été traités avec les mêmes conditions du test, c'est-à-dire chauffés sous argon ($25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) à 200°C pendant deux heures puis analysés par DRX. Les diffractogrammes obtenus pour ces échantillons avant test, prétraités et après test, sont tracés sur la Figure II-34. Par comparaison entre chaque catalyseur calciné et prétraité, nous n'observons aucun changement dans les diffractogrammes correspondants. Ainsi, l'échantillon $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 avant test présente des raies de diffraction caractéristiques des espèces ZnO (fiche JCPDS n° 36-1451) alors qu'après test montée 1 (MT1) de 200° à 350°C , ces oxydes ne disparaissent pas ce qui confirme qu'ils ne se réduisent pas dans cet intervalle de température. De plus, l'absence de CuO peut être expliquée par le fait que ces particules sont très petites et bien dispersées. Par ailleurs, nous remarquons l'apparition des espèces de Cu^0 (fiche JCPDS n° 04-0836) après test, alors on peut constater d'après nos résultats que la performance du catalyseur $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 est liée à la présence des espèces Cu^0 .

Après augmentation de la teneur de cuivre, le cliché DRX de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 avant test affiche des raies de diffraction caractérisant les espèces CuO (fiche JCPDS n° 48-1548) dont l'intensité est faible. Après test, l'échantillon $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 montre des raies de

diffraction correspondants à Cu^0 (fiche JCPDS n° 04-0836) résultant probablement de la réduction des espèces CuO légèrement visibles avant test et qui persistent après test mais avec une intensité des raies légèrement inférieure à celles représentant le Cu^0 . De plus, nous observons après test, des raies correspondantes à la présence des espèces Cu_2O (fiche JCPDS n° 05-0667). Ceci permet de confirmer que durant le test, le cuivre aggloméré a tendance à se réduire. Par ailleurs, le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 présente le taux de conversion et le bilan carbone les plus élevés, son activité pourrait être directement reliée à la participation du/des couple/s redox $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$ stabilisé/s par une interaction avec le zinc.

Après substitution totale du zinc par le cuivre (Cu_6Al_2 HT400), nous remarquons qu'avant test, les raies caractérisant les espèces CuO sont plus intenses que celles présentes dans le cas de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400. Contrairement à $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400, le Cu_6Al_2 HT400 montre après test des pics de diffraction de faible intensité attribués au Cu^0 (fiche JCPDS n° 04-0836). De plus, les pics correspondants aux espèces CuO diminuent d'intensité. La formation de Cu_2O n'est pas décelée par DRX sur ce composé.

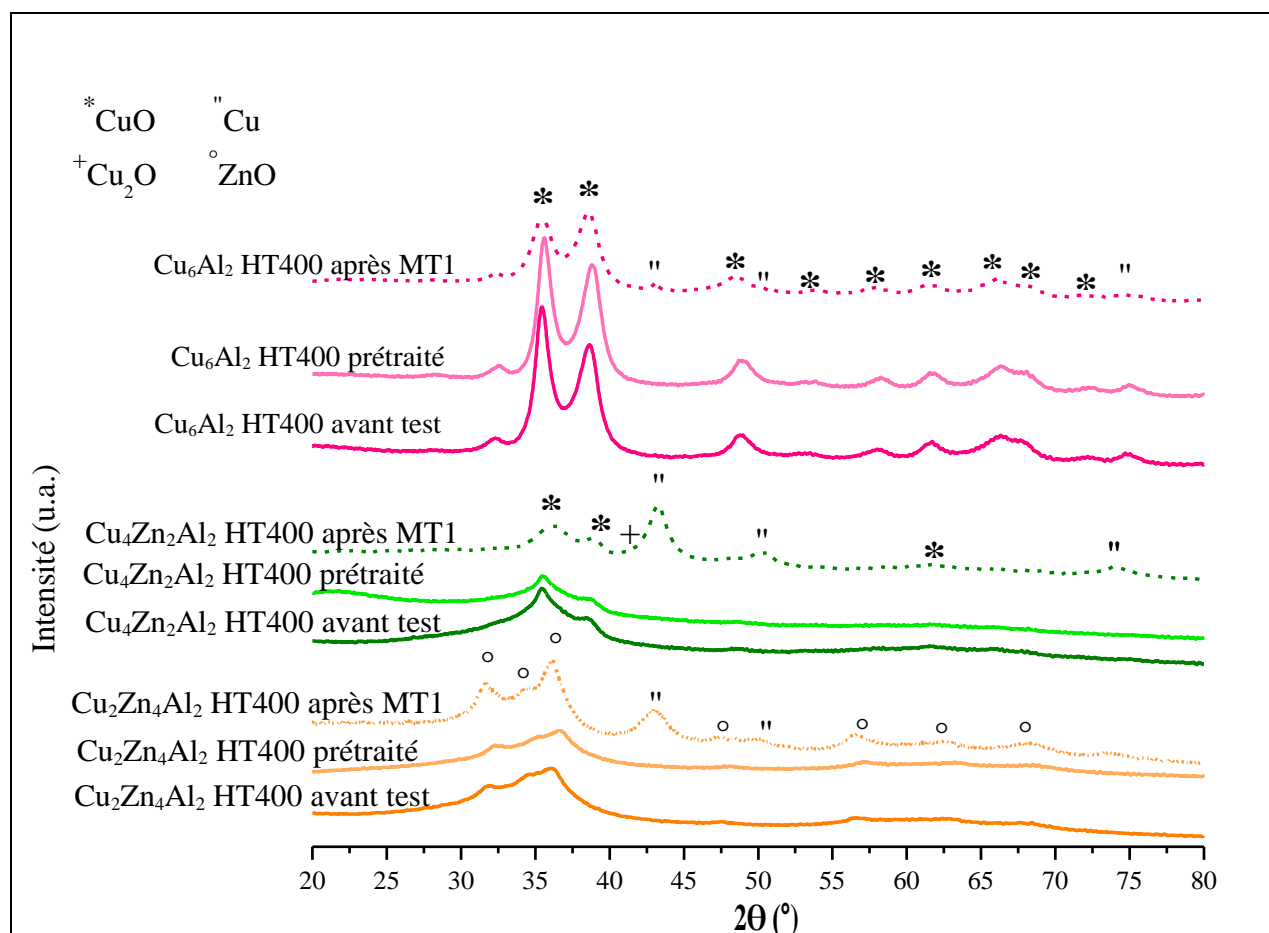


Figure II-34 : Diffractogrammes des solides $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400 prétraité et après test montée 1 (MT1) [* CuO , + Cu_2O , " Cu et ° ZnO]

III.2.2 Étude par RPE des catalyseurs après test montée 1

Les analyses RPE enregistrés à -196°C des catalyseurs $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400 avant test, prétraités sous un flux d'argon de $25\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à 200°C

pendant deux heures et testés en montée 1 (MT1) dans la réaction du vaporeformage du méthanol montrent la superposition de deux signaux caractéristiques d'espèces cuivriques Cu^{2+} (Figure II-35). Le premier signal est large et isotrope avec $g_{\text{iso}} = 2,14$ et peut être associé aux petits agrégats d'ions Cu^{2+} (clusters) alors que le second est de symétrie axiale présentant la structure hyperfine qui désigne les espèces Cu^{2+} isolés.

Pour l'ensemble des catalyseurs prétraités sous argon, les profils RPE présentent une chute globale des intensités du signal par rapport à celles enregistrées avant prétraitement ainsi qu'une variation des valeurs de A_{\parallel} est observée (Figure II-35). Ceci peut être dû soit à la formation d'agglomérats de CuO à la surface des catalyseurs, soit à la réduction des espèces Cu^{2+} en Cu^+ et Cu^0 . Cependant, Lo Jacono et al. ont relié la diminution de l'intensité du signal RPE à 200°C à un changement dans l'environnement des ions Cu^{2+} et pas à une « auto-réduction » [Lo Jacono et al., (1997)]. Ce changement est un passage à une faible symétrie suite à la déshydratation de l'échantillon par action de chauffage sous un environnement inerte. Ainsi, Palomino et al. ont reporté que l'« auto-réduction » ne se réalise pas avant 397°C [Palomino et al., (2000)]. Ils ont trouvé que les espèces non détectables en RPE comme les ions Cu^{2+} à faible coordination ou présentes en dimères ne se forment que durant la première étape de la désorption de l'eau de l'échantillon.

En revanche, certaines études menées sur des ions de Cu^{2+} supportés sur des catalyseurs à base de zéolithe ZSM-5 ont mis en relief la réduction de ces derniers ions en Cu^+ sous vide ou bien sous un flux d'un gaz inerte à haute température en absence d'agent réducteur tel que l'hydrogène ou le CO [Liu et Robota, (1993)] [Jang et al., (1996)].

Dans notre cas, la diminution de l'intensité de signal RPE des catalyseurs prétraités sous argon à 200°C peut être reliée à la tendance de certaines espèces de cuivre (petites particules) à se réduire avant test. Par ailleurs, les analyses DRX après la phase de prétraitement ont mis en évidence l'absence des pics correspondants à des espèces réduites telles que Cu^0 et/ou Cu^+ . Mais, ces résultats n'excluent pas la possibilité d'avoir une réduction de petites cristallites de Cu^{2+} isolées et hautement dispersées qui sont présentes au sein des catalyseurs mais non détectées en DRX. De plus, nos analyses RTP effectuées auparavant ont montré la réduction sous hydrogène de certaines espèces de cuivre à basses températures (166°C - 170°C), ce qui rend l'hypothèse de la réduction sous argon à 200°C plus plausible que la formation d'agglomérats. Or, les particules CuO observées en DRX après prétraitement des catalyseurs $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400 sont les grosses cristallites qui restent dans les échantillons et qui échappent à la détection par RPE.

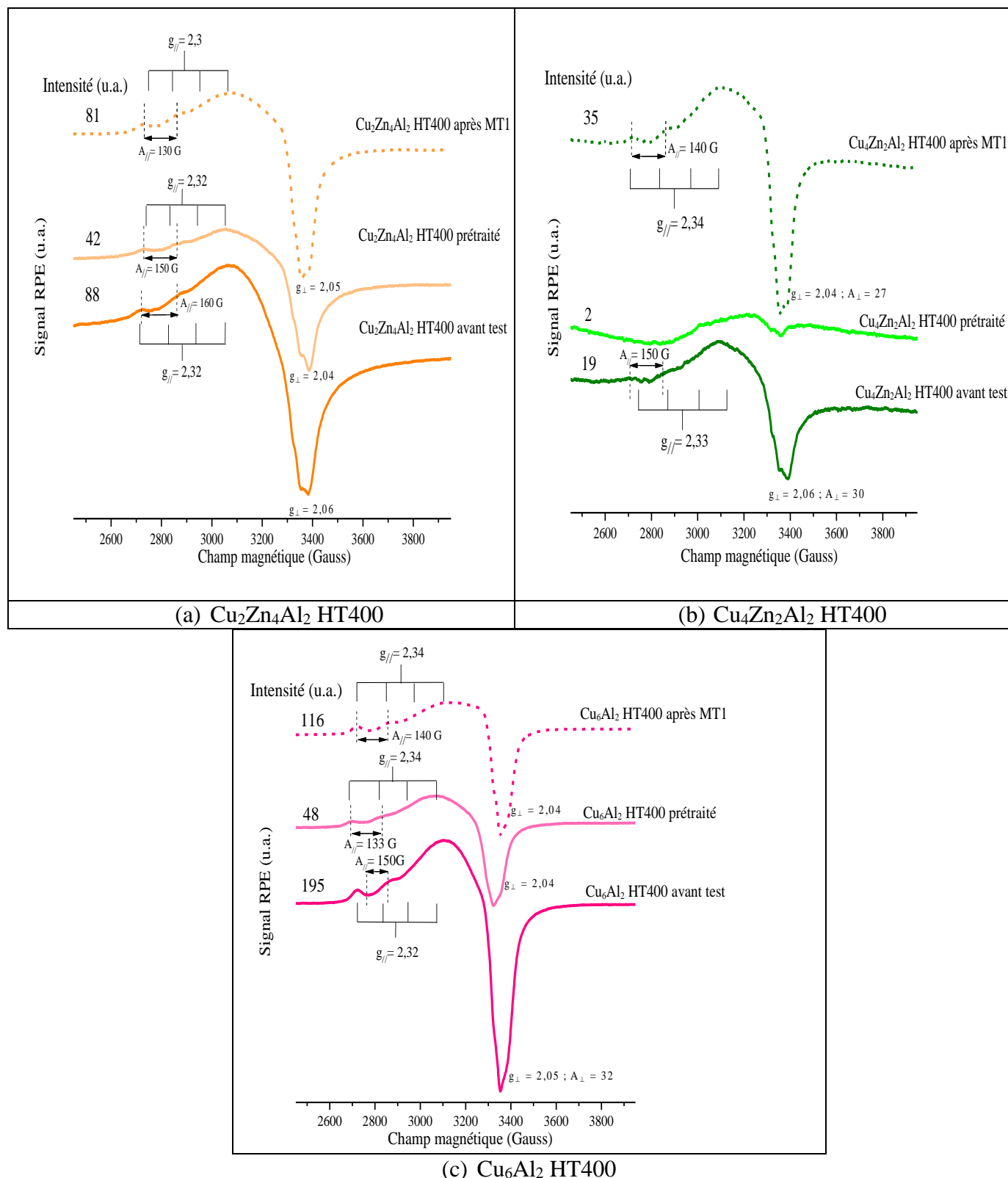


Figure II-35 : Spectres RPE enregistrés à -196°C des solides : (a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et (c) Cu_6Al_2 HT400 avant test, prétraités et après test (montée 1)

Après la montée 1, nous remarquons que l'intensité du signal RPE augmente par rapport à celle après prétraitement quel que soit le catalyseur (Figure II-35). Ainsi, le signal devient mieux résolu après test. Ceci peut s'expliquer par le fait que les espèces de cuivre présentes dans l'échantillon sous forme de clusters (petits agrégats) (cas de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400) ou bien

de grosses particules (cas de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400) et qui n'ont pas été affectées par le prétraitement sous argon à 200°C tendent à se réduire pendant la montée 1. Cette réduction entraîne une diminution des interactions dipolaires entre les espèces Cu^{2+} . Par conséquent, ces dernières qui ont été masquées pour la détection par RPE avant test deviennent visibles après test et participent à l'augmentation de l'intensité du signal RPE. Parallèlement, la caractérisation par DRX de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400 après MT1 montre la présence des pics de diffraction correspondants aux espèces CuO . De plus, la diminution de l'intensité de ces derniers pics après test est plus visible pour l'échantillon Cu_6Al_2 HT400 que pour l'autre. En associant ceci à la RPE, nous pouvons confirmer la réduction des grosses cristallites de CuO pour ces deux catalyseurs. Par contre, le cliché DRX de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 après test montre la présence des pics de diffraction correspondants aux espèces réduites Cu^0 sans aucune trace des espèces CuO malgré le fait que l'intensité du signal RPE augmente après test. Cette absence due à la petite taille des cristallites CuO (clusters) qui sont initialement non visibles en DRX mais observées en RPE et RTP rend difficile de savoir si les petits agrégats CuO (clusters) ont été partiellement ou totalement réduits en Cu^+ et Cu^0 . Par conséquent, nous ne pouvons pas confirmer si c'est la réduction des petits agrégats (clusters) de CuO et/ou bien c'est la ré-oxydation de Cu^0 ou Cu^+ en Cu^{2+} qui peut être responsable de l'augmentation de l'intensité du signal RPE pour ce catalyseur après test.

III.3 Tests catalytiques isothermes de vaporeformage du méthanol

Afin d'obtenir plus d'informations sur les étapes évolutives de la réduction des espèces de cuivre, plusieurs tests catalytiques isothermes ont été effectués à des températures fixées: 200° , 250° , 300° et 350°C . D'abord, le catalyseur étudié est prétraité comme d'habitude sous un flux d'argon de $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 2 h, avant qu'il soit chauffé à l'une des températures mentionnées ci-dessus, ensuite le mélange réactionnel $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ ($R=2$) est envoyé avec un débit égal à $0,8 \text{ mL} \cdot \text{h}^{-1}$ et la réaction de vaporeformage du méthanol est maintenue pendant 5h. À la fin de la réaction et pour chaque température, le catalyseur est récupéré pour être analysé par différentes techniques physico-chimiques (DRX, RPE....).

III.3.1 Diffraction des Rayons X (DRX) des catalyseurs après chaque test en isotherme

Il apparaît dans la littérature une certaine complexité et des contradictions entourant l'influence des différents états d'oxydation du cuivre et leurs évolutions durant la réaction du vaporeformage du méthanol. De plus, l'influence de la nature et de la structure de la phase oxyde sur la réductibilité du cuivre reste encore mal élucidée. En effet, certains auteurs considèrent que les espèces Cu^{2+} sont inactifs dans la réaction alors que les espèces Cu^+ et Cu^0 se sont montrées comme les plus actives [Szyzbalski et al., (2005)] [Pheifer et al., (2005)] [Oguchi et al., (2005)] [Purnama et al., (2004)]. Il a été montré que dans des systèmes Cu-Zn-Al-O contenant vers 40% (en masse du cuivre), la teneur limite de Cu^+ capable d'être insérée dans le réseau ZnO peut aller de 5% jusqu'à 15%. L'addition d'alumine Al_2O_3 (jusqu'à 10% en rapport atomique) au système Cu/Zn (67/33) ne modifie pas la morphologie mais augmente également la quantité de Cu^+ pouvant être dissoute dans la matrice. De plus, la présence d'ions trivalents peut compenser le défaut de charge dû à la substitution de Zn^{2+} par Cu^+ . D'autres

auteurs négligent l'activité des espèces Cu^+ en le considérant comme une phase transitoire pendant la réduction des ions Cu^{2+} en Cu^0 [Reitz et al., (2001)]. De plus, plusieurs auteurs ont reporté la présence des phases spinelles comme CuAl_2O_4 qui peut influencer l'activité catalytique en diminuant la quantité d'espèces actives Cu^+ en Cu^0 [Turco et al., (2004), b] [Barroso et al., (2006)] [Yong-Feng et al., (2004)].

Les catalyseurs Zn_6Al_2 HT400, $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400 ont été caractérisés par Diffraction de Rayons X après les tests réalisés en isothermes pour chaque température. Les diffractogrammes obtenus ainsi que ceux des catalyseurs avant test (chauffés sous argon) sont présentés sur la Figure II-36.

Il est à rappeler que le solide Zn_6Al_2 HT400 est inactif dans la réaction de vaporeformage du méthanol. Le cliché DRX de ce solide avant test met en évidence la présence des raies de diffraction attribuées à la phase ZnO . Après test à 200°C , le diffractogramme RX montre la formation des espèces d'hydruure de zinc ZnH_2 (fiche JCPDS n° 28-1464) à côté de la phase ZnO (Figure II-36 (a)). Ainsi, la présence d'hydruure de zinc confirme les surconsommations d'hydrogène observées lors des analyses RTP pour les solides. En augmentant la température du test catalytique isotherme vers 250° et 350°C , les pics correspondants aux espèces hydruures de zinc disparaissent.

D'après les données obtenues lors des tests isothermes en présence du Zn_6Al_2 HT400, il est constaté que l'absence du cuivre favorise des réactions autres que celle du vaporeformage du méthanol. Nous avons observé qu'à basse température (200°C), le méthanol se décompose par déshydrogénation en plusieurs produits intermédiaires : le formiate de méthyle (CH_3OCHO) et le formaldéhyde (HCHO). De plus, une certaine quantité d'hydrogène formée reste adsorbée à la surface du zinc sous forme d'hydruure de zinc observé en DRX. À plus haute température (300° et 350°C), les composés intermédiaires se désorbent tout en produisant d' H_2 et du CO_2 . Notons qu'aucun changement structural (agglomération...) n'a été signalé pour les particules ZnO , elles ont conservé une taille moyenne près de 35 nm pendant tous les tests isothermes effectués entre 200° et 350°C .

Après l'addition du cuivre, le diffractogramme de l'échantillon $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 avant test présente des raies de diffraction caractéristiques de la phase ZnO (fiche JCPDS n° 36-1451) (Figure II-36 (b)). Aucune raie de diffraction correspondante aux espèces CuO n'est détectée, ceci s'explique par une bonne dispersion du cuivre mise en évidence par les caractérisations physico-chimiques (partie II). Après test à 200°C , de nouvelles espèces apparaissent : Cu_2O (fiche JCPDS n° 05-0667), ZnH_2 (fiche JCPDS n° 28-1464), ainsi que les raies de diffraction de ZnO deviennent plus intenses. De plus, à 250°C , des pics correspondants à la présence des espèces Cu^0 prennent place (fiche JCPDS n° 04-0836). À 300° et 350°C , ces derniers pics deviennent plus intenses. Il faut noter également que les espèces Cu_2O persistent mais en quantité faible. Or, quelques auteurs, considèrent que certaines espèces de cuivre peuvent s'incorporer dans des sites interstitiels ou substitutionnels dans la structure ZnO [Naumann d'Alnoncourt et al., (2003)]. Chinchén et al. ont supposé que le cuivre métallique est le site actif et que le ZnO est un support inerte. Nos résultats sont en corrélation avec Nakamura et al. qui avaient reporté que sous réduction, certaines espèces ZnO_x migrent à la surface du cuivre pour former des alliages Cu-Zn qui stabilisent les espèces Cu^+ [Nakamura et al., (1996)]. En outre, la taille des particules ZnO mesurées après les tests isothermes a varié entre 200° à 350°C ,

elles étaient de 1,9 nm ; 4,9 nm et 38 nm à 200°, 250° et 350°C, respectivement. Ces résultats mettent en évidence la formation d'agglomérats des particules ZnO en fonction de la température de la réaction du vaporeformage.

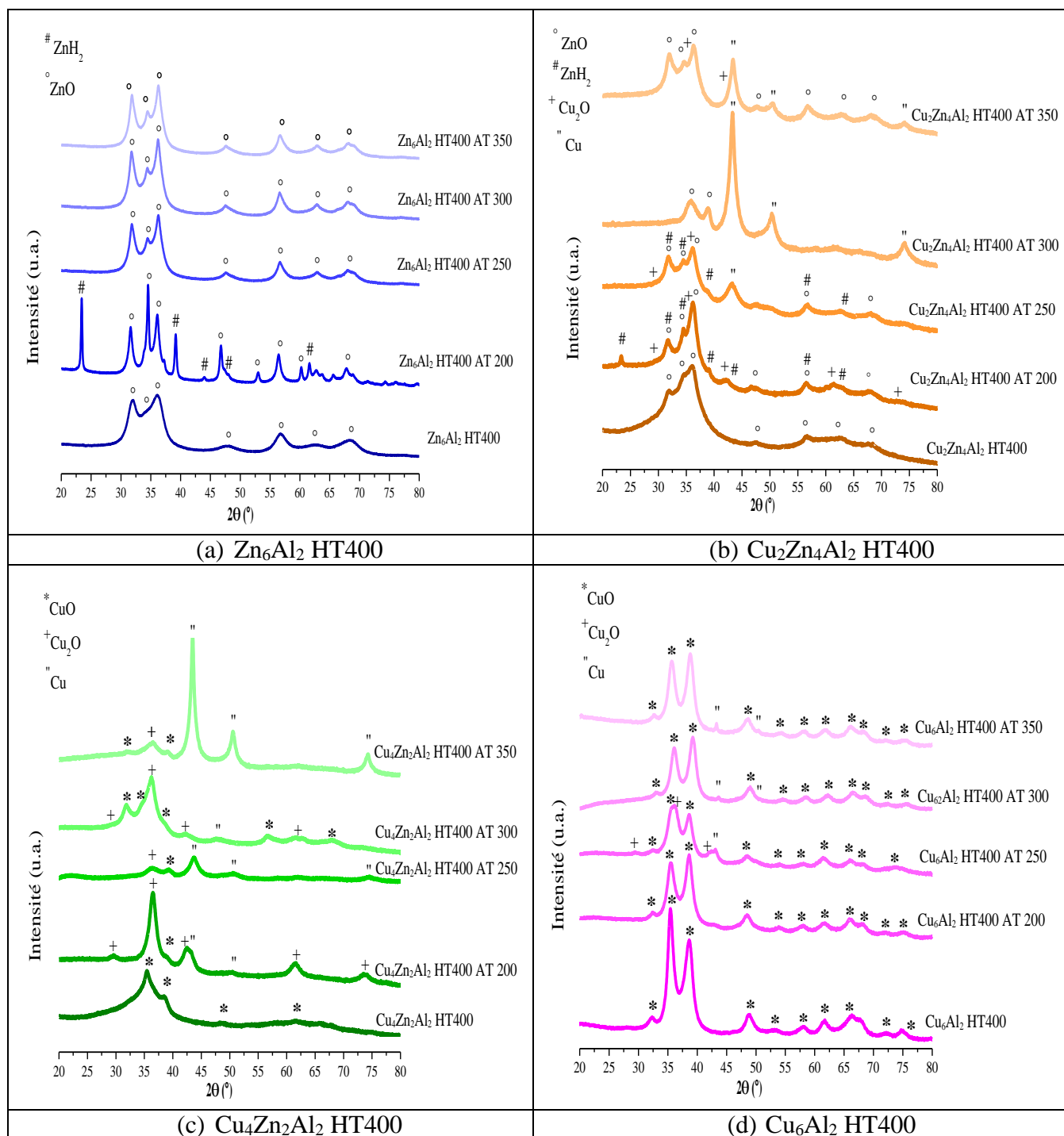
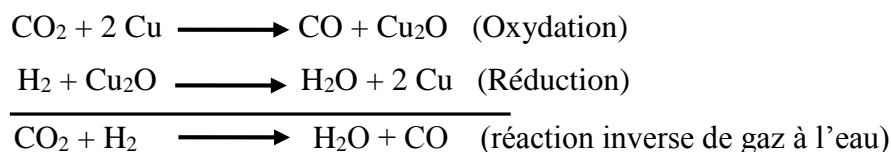


Figure II-36 : Diffractogrammes des solides : (a) Zn_6Al_2 HT400, (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et (d) Cu_6Al_2 HT400 obtenus après tests catalytiques isothermes à différentes températures (200°, 250°, 300° et 350°C)

Toutefois, une formation de CO a eu lieu à partir de 300°C en présence de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400. Certaines études bibliographiques montrent que cette formation est en relation avec l'équilibre réduction-oxydation entre les espèces Cu^0 et Cu^+ . Ceci peut induire les réactions suivantes :



Les espèces Cu^0 qui se forment durant le test peuvent adsorber le CO_2 à leurs surfaces pour produire le CO, ensuite l'hydrogène peut s'adsorber à la surface des ions Cu^+ pour s'oxyder en H_2O . La réaction résultante est la réaction inverse de gaz à l'eau (reverse water gas shift : R-WGS) [Ginés et al., (1997)].

Or, la stabilisation des espèces Cu^+ par les particules ZnO sous forme de Cu_2O joue un rôle sur le déroulement de la réaction inverse de gaz à l'eau, ceci conduit à une moindre formation de CO. De plus, la quantité des sites Cu^+ dépend de la taille des particules de Cu^0 , si le Cu^+ est formé à la surface entre les particules de cuivre métallique et ZnO, ce qui relie indirectement l'activité catalytique à la présence de Cu^0 [Atake et al., (2007)].

En additionnant plus de cuivre, le diffractogramme de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 révèle avant test des raies de diffraction caractéristiques des espèces CuO (fiche JCPDS n° 48-1548) (Figure II-36 (c)). Ces dernières espèces ne disparaissent pas après test à 200°C. Par ailleurs, des pics de diffraction attribués aux espèces Cu_2O et Cu^0 sont détectés. Cependant, nous remarquons que l'intensité des pics des espèces Cu_2O diminue et celle des espèces Cu^0 augmente entre 250° et 350°C. Or d'après nos résultats, l'activité catalytique la plus élevée a été observée pour ce catalyseur. Elle semble être liée à la présence d'espèces Cu_2O qui sont distinguées par une intensité des pics supérieure à celle révélée dans le cas de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400. Comme cela a déjà été montré ci-dessus (voir les réactions), les ions Cu^+ peuvent chimisorber et oxyder le CO en CO_2 pour former le Cu^0 alors que cette dernière espèce peut se ré-oxyder par H_2O en Cu^+ et produire l'hydrogène. Cette observation peut expliquer la faible quantité observée pour le CO (1,53%) en présence de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 (voir Tableau II-11 page 115) [Atake et al., (2007)].

En absence de zinc, le diffractogramme RX de l'échantillon Cu_6Al_2 HT400 (Figure II-36 (d)) avant test présente des raies de diffraction caractéristiques de la phase CuO (fiche JCPDS n° 48-1548). Après test à 200°C, il n'y a pas eu un changement dans les raies. À 250°C, le diffractogramme RX montre l'apparition des raies de diffraction correspondantes à la présence des espèces Cu_2O et Cu^0 . En revanche, à 300° et 350°C, les espèces Cu_2O ont disparu et les raies caractérisant les espèces Cu^0 sont de très faible intensité en cédant la place à la phase CuO. Ceci signifie que ce catalyseur a subi une très faible réduction à haute température par rapport à $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400. En absence de ZnO, les espèces de cuivre ne sont pas stabilisées sous forme de Cu^+ , ceci favorise la réaction inverse de gaz à l'eau (RWGS) et conduit à la production de CO. Cette hypothèse vient de corroborer nos observations pour le

catalyseur Cu_6Al_2 HT400 qui montre une composition gazeuse de CO élevée (2,27%) (voir Tableau II-11 page 115).

En résumé, les résultats de test et de DRX présentés ci-dessus montrent la nécessité de la présence de zinc avec le cuivre pour obtenir une bonne conversion du méthanol avec la moindre production de CO. Cette combinaison aide à réduire l'influence de la réaction inverse de gaz à l'eau qui constitue la source principale de la formation de CO. Ainsi, nous avons montré que les ions Cu^+ sont des espèces actives à côté des espèces métalliques Cu^0 dans la réaction de vaporeformage du méthanol. Selon le comportement du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400, l'efficacité de cette dernière réaction dépend fortement de la quantité des espèces Cu^+ formées par réduction par l'hydrogène produit pendant le test catalytique.

III.3.2 Analyses thermiques gravimétriques (ATG) des catalyseurs à chaque test en isotherme

Afin de consolider les résultats DRX qui ont mis en évidence la présence d'espèces réduites Cu^+ et/ou Cu^0 détectées sur les catalyseurs, une étude par analyse thermique a été réalisée sur les différents solides après tests en isotherme. Les courbes TG et les pourcentages de gain de masse sont présentés sur la Figure II-37 et le Tableau II-12.

Pour le test en isotherme réalisé à 200°C , la courbe thermogravimétrique (TG) du catalyseur $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 présente plusieurs pertes de masse. La première perte (2,20 %) peut être attribuée au départ de l'eau physisorbée et la seconde (6,95 %) peut être reliée à la décarbonatation du catalyseur. Pour les tests réalisés aux autres températures (250°C - 350°C), les courbes TG montrent simultanément des pertes et des gains de masse. La perte de masse située à basse température correspond au départ des molécules d'eau physisorbée alors que le gain de masse peut concorder quant à lui à la ré-oxydation du cuivre réduit (décelé par analyse DRX) durant le chauffage sous air à partir de 200°C . Cette ré-oxydation s'accompagne généralement d'un gain de masse. Suivant la température à laquelle s'est déroulé le test, la valeur de ce gain de masse varie passant de 1,17 % à 250°C à 0,93% à 350°C (Tableau II-12). Par ailleurs, une oxydation des espèces de carbone facilement oxydables telles que le formaldéhyde et le méthanol adsorbés à la surface du catalyseur durant le test (suggéré par le déficit du bilan carbone) (voir Figure II-33 page 116) peut se produire dans cette gamme de température. La présence de sous-produits carbonés adsorbés sur le catalyseur pouvant se décomposer à partir de 200°C peut causer une perte de masse. Ainsi, le faible gain de masse observé est attribué à la différence entre le gain de masse dû à la ré-oxydation du cuivre et la perte de masse provoquée par la décomposition de produits carbonés qui se réalisent simultanément dans cette même zone de température.

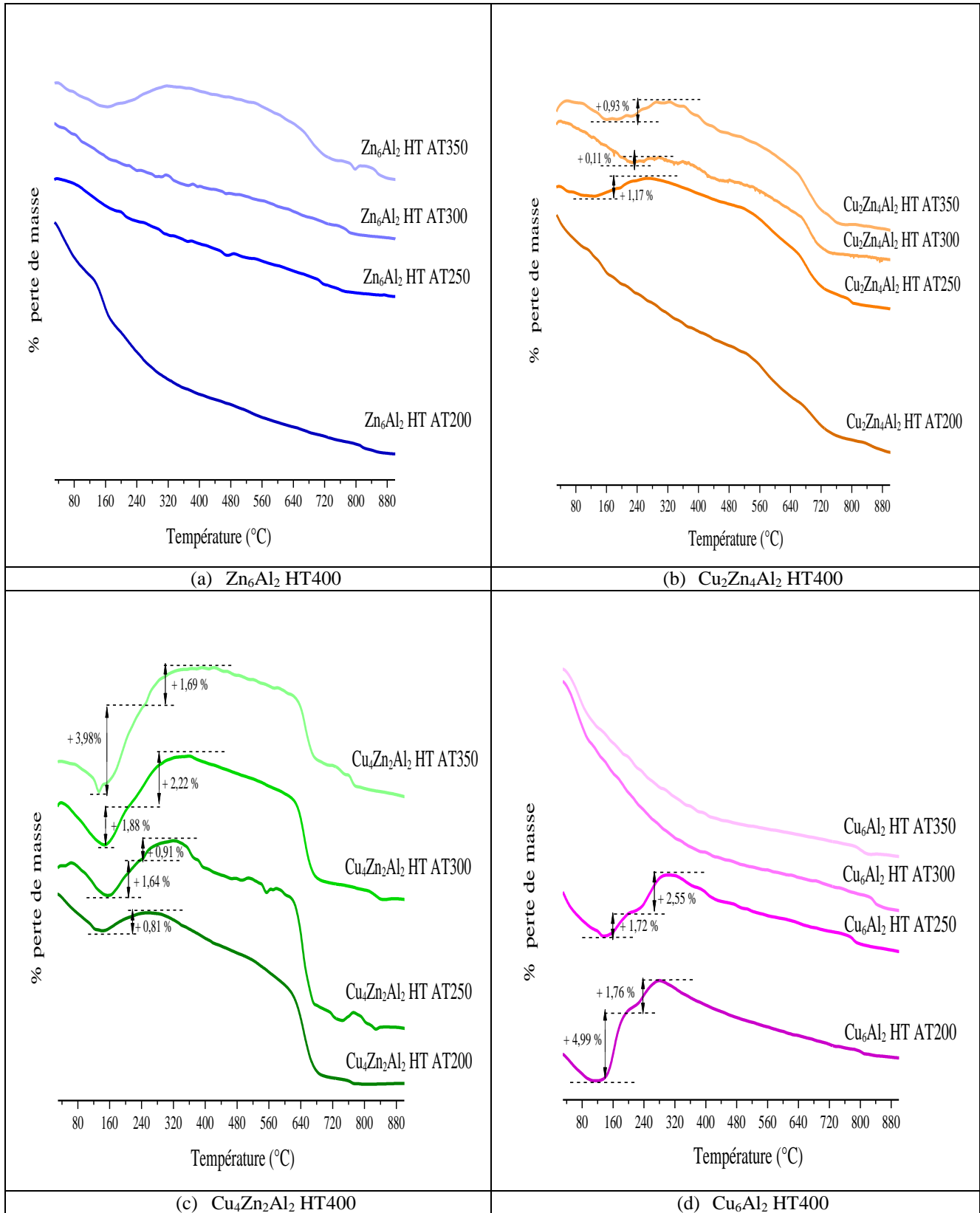


Figure II-37 : Courbes TG des solides (a) Zn_6Al_2 HT400, (b) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, (c) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et (d) Cu_6Al_2 HT400 obtenus après tests isothermes à différentes températures (200°, 250°, 300° et 350°)

Pour l'échantillon $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2\text{HT400}$, les pertes de masse correspondantes à l'élimination d'eau physisorbée sont bien visibles à basses températures. Les courbes TG présentent des gains de masse (un ou deux) quel que soit la température du test catalytique en

isotherme. Ces résultats peuvent s'expliquer par la ré-oxydation des différentes espèces de cuivre réduites durant les tests. Ces données sont en accord avec les observations de DRX qui ont mis en relief la présence de Cu_2O et Cu° . La valeur de ce gain de masse totale augmente avec la température du test suggérant la tendance du catalyseur à se réduire davantage avec l'hydrogène produit. De plus, les résultats du bilan carbone (Figure II-33 page 116) montrent que peu d'espèces carbonées sont adsorbées sur ce catalyseur. Ainsi, la compensation de masse décrite pour le catalyseur $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ est minime pour $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ et dans ce cas le gain de masse reflète donc bien la ré-oxydation des espèces de cuivre réduites.

En ce qui concerne l'échantillon $\text{Cu}_6\text{Al}_2\text{HT400}$, les résultats d'analyse gravimétrique diffèrent des catalyseurs précédents. Les pertes liées à l'eau physisorbée sont toujours visibles à basses températures. Ensuite, les analyses montrent que pour chacune des températures de test 200° et 250°C , deux gains de masse sont observés. Ceci peut refléter la ré-oxydation en deux étapes distinguées de différentes espèces de cuivre (Cu^+ et/ou Cu^0) qui ont été réduites durant les tests catalytiques correspondants. Notons que la différenciation entre ces deux étapes était moins évidente pour le solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400. De plus, la réduction des espèces de cuivre a été affirmée par les résultats de DRX présentés sur le paragraphe III.3.1 (page 121). En revanche, les courbes TG de ce catalyseur testé à 300° et 350°C ne présentent qu'une perte de masse. Cette dernière s'explique par la très faible quantité d'espèces de cuivre réduites ainsi que par la dominance de la phase oxyde CuO détecté par DRX. De plus, le déficit du bilan carbone décrit dans le paragraphe III.1 (page 116) suppose la présence d'espèces carbonées adsorbées durant le test et leurs décompositions conduisent donc aux pertes de masse observées en TG (10,89 % à 300°C et 8,09 % à 350°C).

Tableau II-12 : Pourcentages des gains de masse obtenus au cours des analyses thermogravimétriques des catalyseurs après tests catalytiques en isotherme

Catalyseurs	Pourcentage de gain de masse (%) à T (°C)						
	200°C		250°C		300°C		350°C
Zn_6Al_2 HT400	--		--		--		1,76
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400	--		1,17		0,11		0,93
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400	0,81		1,64 (pic1)	0,91 (pic 2)	1,88 (pic1)	2,22 (pic2)	3,98(pic1) 1,69 (pic2)
Cu_6Al_2 HT400	4,99 (pic 1)	1,76 (pic 2)	1,62 (pic1)	2,55 (pic 2)	--		--

III.4 Étude de l'effet de la réduction sous hydrogène sur le comportement des catalyseurs

D'après les résultats des tests catalytiques de la montée 1 (MT1), il s'est avéré qu'à basse température, la conversion du méthanol est faible et parfois absente (cas de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400), ceci peut être dû à l'absence des espèces actives responsables de l'activation des réactifs à la surface des catalyseurs. Or, les phénomènes d'oxydation (présence d'eau et de CO_2) et de la réduction (production d' H_2) qui se déroulent simultanément pendant la montée en température permettent d'activer les catalyseurs. Ainsi, une fois la montée 1 en température (MT1) sous flux réactionnel du catalyseur est effectuée, celle-ci est suivie par un refroidissement du solide, puis par un chauffage à 200°C sous un flux d'argon ($25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). Ensuite, une deuxième montée (MT2) est effectuée en chauffant le catalyseur de 200° à 350°C .

suivant le même protocole expérimental appliqué pendant la montée 1. Cette seconde montée nous permet d'étudier l'effet de la réduction du milieu réactionnel sur le comportement des catalyseurs. L'évolution des taux de conversion du méthanol en fonction de la température du test montée 2 (MT2) en présence des catalyseurs est présentée sur la Figure II-38. De plus, les valeurs de conversion du méthanol et des compositions gazeuses des produits issus de la réaction de vaporeformage du méthanol sont regroupées dans le Tableau II-13.

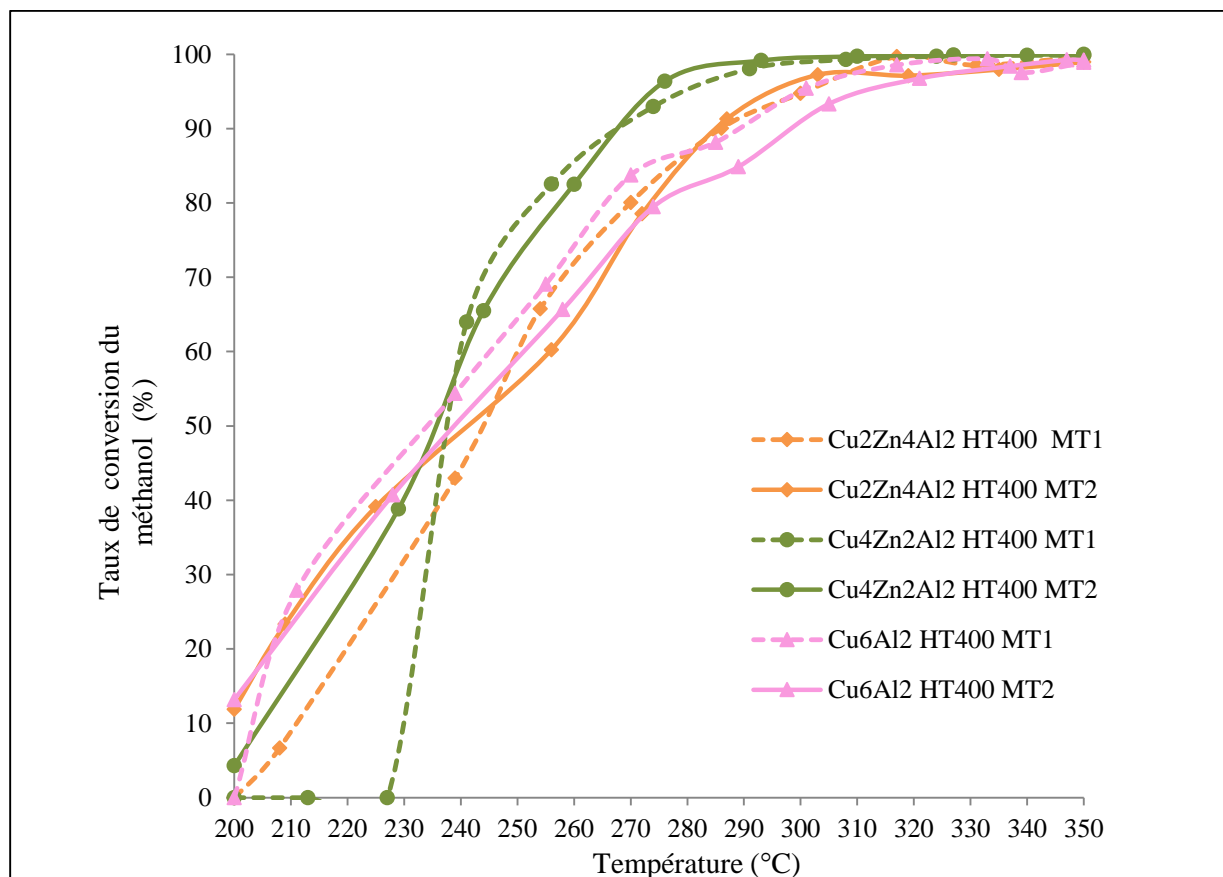


Figure II-38: Évolution de taux de conversion du méthanol en fonction de la température en présence des solides $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 400 °C pendant la montée 2 (MT2)

En comparant les allures des courbes de conversion de la montée 1 et de la montée 2 (Figure II-38), nous remarquons que tous les catalyseurs ont été actifs dès la température 200 °C de la MT2, ceci peut s'expliquer par la présence des espèces de cuivre déjà réduites (Cu^+ et Cu^0) qui ont été formées après la première montée (MT1). D'après ces résultats, il semble que les espèces de cuivre réduites issues du prétraitement sous argon effectué à 200 °C avant la montée 1 sont moins actives que celles issues de la réduction sous flux réactionnel après la montée 1. Certaines études ont montré que la réduction sous flux d'hydrogène ne suffit pas pour activer le catalyseur mais il est nécessaire d'avoir une période d'induction pour cette activation [Jiang et al., (1993), a]. Ces études ont reporté que suite à la réduction sous hydrogène, les espèces de cuivre Cu^0 présentes au début de la réaction possèdent une faible activité. Mais, au bout d'un certain temps estimé à environ 20 minutes (période d'induction), le flux réactionnel oxydant envoyé et constitué du méthanol et de l'eau ainsi que le CO_2 formé peuvent induire la ré-oxydation d'une fraction de Cu^0 . Cette ré-oxydation crée une combinaison appropriée de

Cu^+-Cu^0 indispensable pour l'activation du catalyseur. D'où l'importance d'avoir réalisé la montée 1 qui présente en partie la période d'induction et qui garantit l'activation de nos catalyseurs.

Pour l'ensemble des catalyseurs, il est observé que les conversions du méthanol des montées 1 et 2 sont légèrement différentes entre $250^\circ - 350^\circ\text{C}$. Ainsi, pour cette même plage de température, les sélectivités de CO après MT2 montrent une diminution des valeurs pour les trois catalyseurs par rapport à celles de la montée 1 (Tableau II-11 (page 115) et Tableau II-13). Cette diminution est plus flagrante pour les catalyseurs $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400. Les cycles redox (d'oxydation-réduction) entre les espèces de cuivre réduites peuvent causer les changements des compositions gazeuses observées pour le CO_2 et le CO.

En ce qui concerne la montée 2, la conversion du méthanol des catalyseurs augmente de 37% pour $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 et de 28 % pour Cu_6Al_2 HT400 en allant de 250° à 300°C . Tandis que pour le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400, l'augmentation de la conversion du méthanol n'est que de 17%, elle est moins significative. Cependant, il est évident que le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 reste le catalyseur le plus performant. Il présente toujours les conversions les plus élevées au-delà de 250°C . À 350°C , cette conversion atteint 99,97 % avec une composition gazeuse d' H_2 égale à 75,97% (en accord avec les valeurs théoriques stœchiométriques de la réaction) et une faible production de CO (1,09%) (Tableau II-13).

Tableau II-13 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 2 de vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT400

Catalyseurs	Dispersion avant test (%)	T ($^\circ\text{C}$)	CO_2 (%)	CO (%)	H_2 (%)	Conversion (%)
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 MT2 (19,24 % de CuO)	11,16	200	20,73	--	76,69	11,87
		250	26,11	0,12	73,34	60,25
		300	23,23	0,42	76,33	97,23
		350	23,30	1,91	74,76	98,94
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 MT2 (39,56 % de CuO)	2,95	200	24,07	--	73,96	4,27
		250	24,42	0,16	75,05	82,52
		300	24,22	0,46	75,16	99,15
		350	22,92	1,09	75,97	99,97
Cu_6Al_2 HT400 MT2 (66,67 % de CuO)	5,3	200	22,08	--	74,93	13,18
		250	23,37	0,16	75,94	65,66
		300	24,36	0,77	74,58	93,32
		350	23,72	1,90	74,36	99,22

Les résultats du Tableau II-13 sont en accord avec notre hypothèse adoptée auparavant qui suppose que la relation entre l'augmentation de la conversion du méthanol et la dispersion du cuivre n'est pas nécessairement linéaire. Le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400, le catalyseur le plus performant, ne présente pas la meilleure dispersion. Par contre, les sélectivités des produits semblent bien être affectées par plusieurs paramètres tels que la dispersion, la concentration du cuivre, la température de la réaction, la présence du zinc dans le catalyseur ainsi que la nature des espèces de cuivre présentes au cours de la réaction de vaporeformage. Notons que dans le cas de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400, les compositions gazeuses de CO_2 et d' H_2 baissent

avec l'augmentation de la température de la réaction, cette diminution résulte de la formation de CO suivant la réaction inverse de gaz à l'eau (R-WGS).

La Figure II-39 illustre une étude comparative du bilan carbone après les montées 1 et 2. Aucun changement n'est observé pour le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 avec un bilan carbone proche de 1 quelle que soit la montée (1 ou 2) et quelle que soit la température de la réaction. En revanche, pour le $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, les valeurs du bilan carbone de la montée 2 sont inférieures à celles de la montée 1 à partir de 300°C. De plus, le bilan carbone après MT2 à 350°C (0,81) est supérieur à celui de 300°C (0,72), ceci indique qu'il y a moins d'espèces adsorbées à la surface de ce catalyseur à haute température de la réaction. Pour le Cu_6Al_2 HT400, une légère diminution des bilans carbone MT2 à 250° et 350°C est observée par rapport à ceux de la montée 1. De plus, nous remarquons que l'adsorption des produits à la surface de Cu_6Al_2 HT400 est stabilisée entre 300° et 350°C de la montée 2.

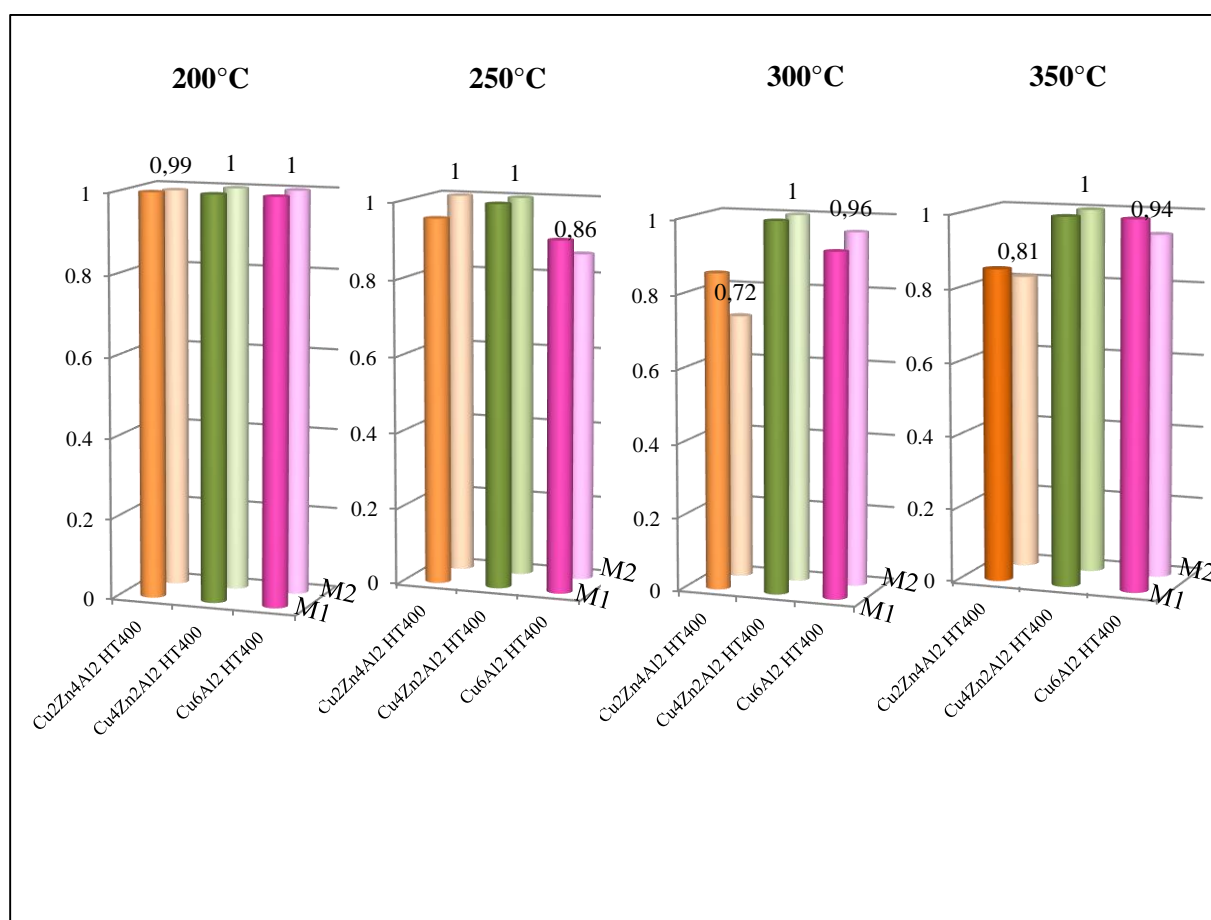


Figure II-39 : Schéma comparatif des valeurs de bilan carbone calculées en fonction de la température de réaction pour les catalyseurs $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400 après MT1 et MT2

III.4.1 Étude par RPE et DRX des catalyseurs après montée 2 (MT2)

Après avoir effectué la montée 2 de la réaction de vaporeformage du méthanol, les catalyseurs ont été caractérisés par différentes techniques. La Figure II-40 présente d'une part

les spectres RPE enregistrés à -196°C et d'autre part les diffractogrammes RX des catalyseurs $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400, $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et Cu_6Al_2 HT400 après MT1 et MT2.

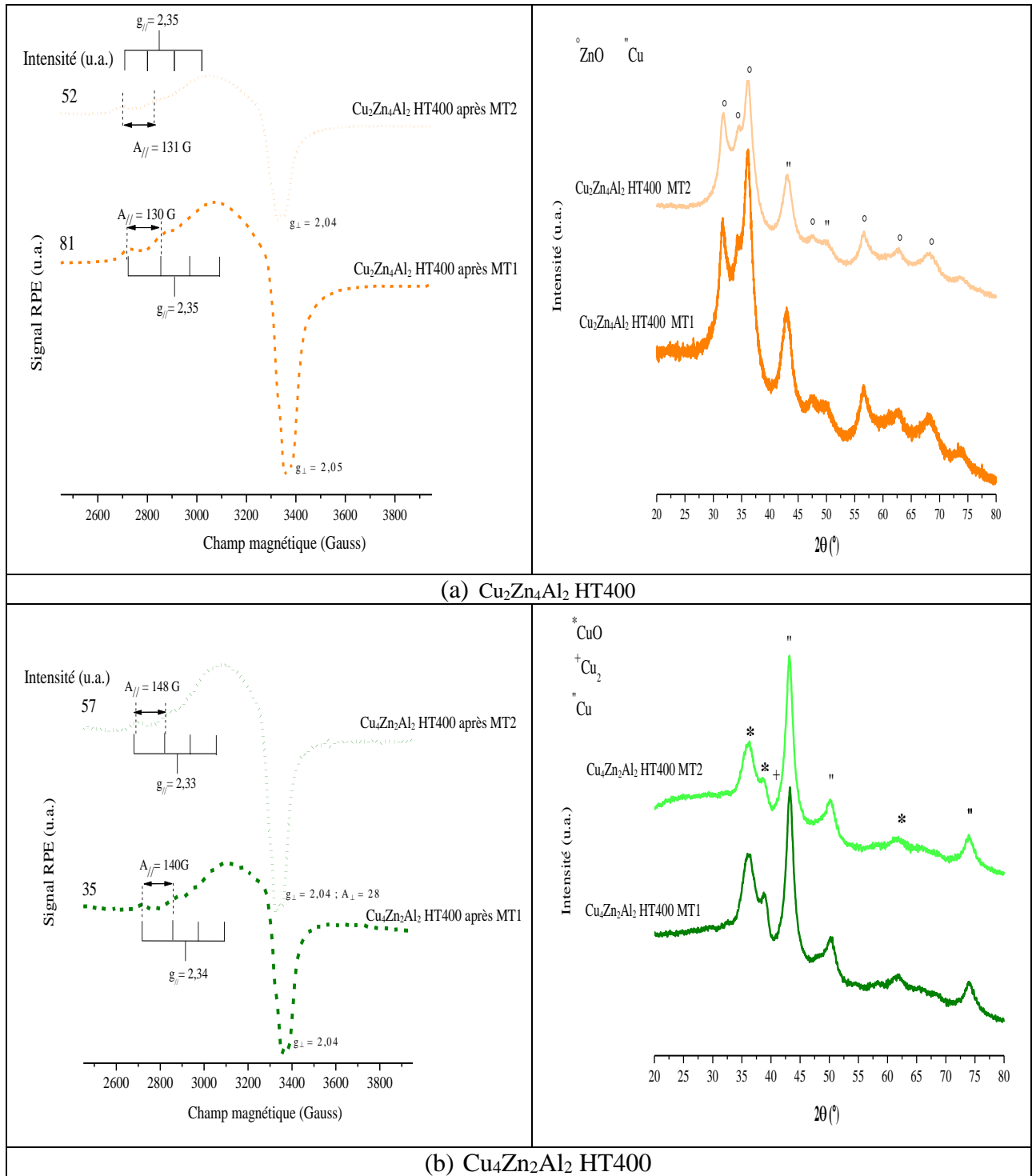


Figure II-40 : Étude comparative des spectres RPE enregistrés à -196°C et des clichés DRX des catalyseurs (a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 et (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et (c) Cu_6Al_2 HT400 après MT1 et MT2

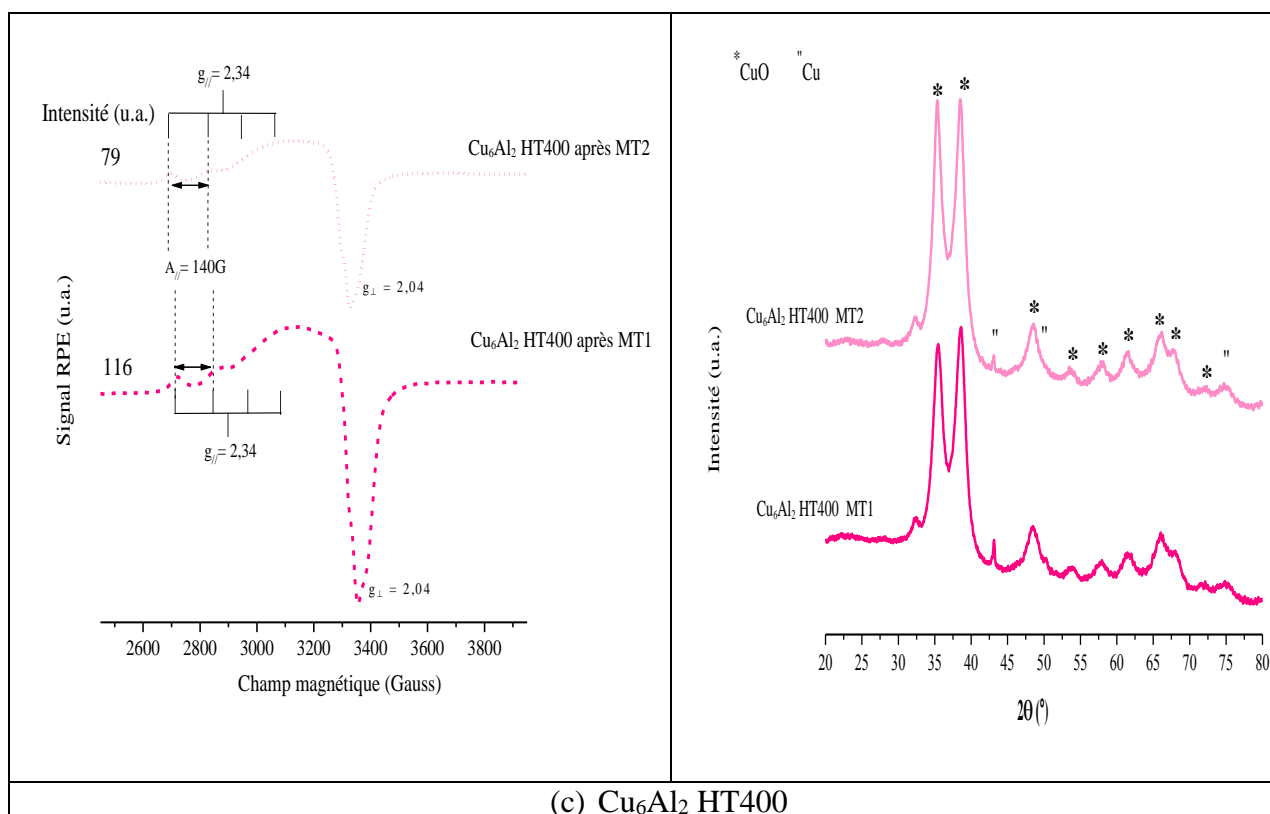


Figure II-40 : Étude comparative des spectres RPE enregistrés à -196°C et des clichés DRX des catalyseurs (a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 et (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 et (c) Cu_6Al_2 HT400 après MT1 et MT2

Nous remarquons que l'intensité du signal RPE du catalyseur $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT400 diminue après MT2. Cette observation peut être due à la réduction des espèces Cu^{2+} restantes de la montée 1 en Cu^+ et Cu^0 . Or, le cliché DRX de ce catalyseur montre une diminution de l'intensité de raies correspondantes à la présence de Cu^0 (Figure II-40 (a)), ce qui suggère une ré-oxydation des espèces de cuivre réduites Cu^0 en Cu^+ suite aux réactions d'oxydo-réduction décrites dans les paragraphes précédents.

En ce qui concerne le catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400, l'intensité du signal RPE continue à croître même après MT2 (Figure II-40 (b)). Ceci provient du fait que les grosses particules de CuO continuent à se réduire induisant la diminution des interactions dipolaires entre les espèces Cu^{2+} et participant à l'augmentation du signal RPE.

Cette analyse RPE est en corrélation avec le diffractogramme RX de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400 qui révèle toujours la présence de trois espèces de cuivre Cu^{2+} , Cu^+ et Cu^0 quel que soit la montée 1 ou 2. De plus, cette combinaison d'espèces a toujours montré la meilleure activité catalytique parmi toutes les autres possibilités.

D'autre part, le catalyseur Cu_6Al_2 HT400 présente un comportement différent pendant la montée 2. Contrairement à $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT400, il est observé que l'intensité du signal RPE (Figure II-40 (c)), diminue pour ce catalyseur après montée 2. Ainsi, le diffractogramme RX met en évidence la présence des raies de diffraction attribuées aux grosses cristallites de CuO dont l'intensité augmente légèrement après MT2, tandis que celle des raies correspondantes à Cu^0

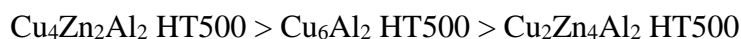
diminue. Nous pouvons déduire que la réduction des grosses particules restantes n'intervient pas pendant la montée 2 et que c'est la ré-oxydation des espèces de cuivre réduites en ions Cu^{2+} qui est favorisée. Cette dernière peut induire une augmentation des interactions dipolaires entre ces deniers ions, ce qui explique la diminution de l'intensité du signal RPE.

III.5 Étude de l'effet de la température de calcination sur le comportement catalytique

Après avoir montré l'effet de la réduction et sa contribution à la diminution de la quantité de CO produite, nous nous sommes intéressés à étudier l'influence de la température de calcination sur le comportement catalytique. Nous avons calciné les trois catalyseurs à base de cuivre à plus haute températures 500° et 600°C , et nous les avons testés dans le vaporeformage du méthanol.

III.5.1 Calcination des catalyseurs à 500°C

La Figure II-41 présente l'évolution du taux de conversion du méthanol en fonction de température de la réaction après montée 2 en présence des catalyseurs calcinés à 500°C . À titre de comparaison, les courbes de conversion des catalyseurs calcinés à 400°C sont ajoutées sur cette figure. Le classement suivant en termes de performance des catalyseurs 500 peut être établi:



Les résultats montrent que le solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2 \text{ HT500}$ reste le catalyseur le plus actif. D'après la Figure II-41, il apparaît que la calcination à 500°C améliore de manière significative le comportement du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ entre 200° et 280°C . À 200°C , la conversion de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2 \text{ HT 500}$ est de 40,44 % au lieu de 4,27 % pour le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2 \text{ HT400}$. Elle continue à augmenter en fonction de la température jusqu'à devenir constante au-delà de 310°C et atteint 99,98 % à 350°C . L'amélioration d'activité observée pour le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2 \text{ HT500}$ peut être attribuée au fait que la calcination à 500°C engendre des cristallites CuO plus grosses que celles obtenues après la calcination à 400°C .

Pour le solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$, la courbe de conversion se décale vers les basses températures tout au long de la réaction lorsque la calcination passe de 400° à 500°C . Le $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2 \text{ HT500}$ apparaît inactif à 200°C avec un taux de conversion égal à 0,52 %. Au-delà de 200°C , la conversion du méthanol augmente avec la température de la réaction jusqu'à atteindre 95,44 % à 350°C .

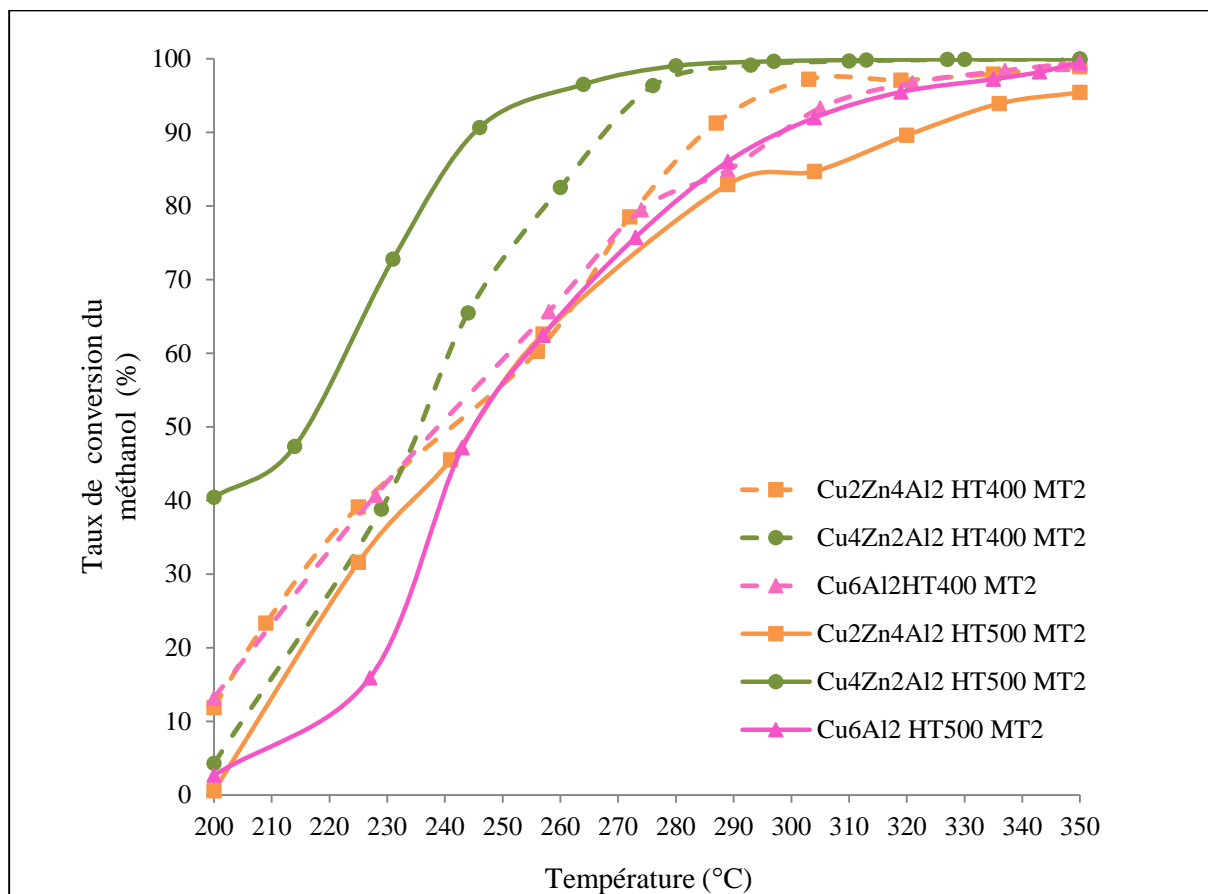


Figure II-41 : Courbes de conversion du méthanol après montée 2 (MT2) des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 500°C en fonction de la température de la réaction

Par ailleurs, la Figure II-41 montre que les taux de conversion du méthanol en présence du catalyseur Cu_6Al_2 HT500 entre 200° et 310°C sont inférieurs à ceux observés pour Cu_6Al_2 HT400. Au-delà de 310°C, la différence entre les valeurs de conversion de ces derniers catalyseurs devient presque négligeable. Le Cu_6Al_2 HT500 atteint 99,52 % de conversion du méthanol à 350°C. Nos analyses ne sont pas tout à fait d'accord avec les études d'Idem et al. qui ont considéré que l'augmentation de la concentration de cuivre et de la température de calcination favorise nécessairement la production d'hydrogène et la réductibilité des catalyseurs puisque les résultats obtenus pour le solide Cu_6Al_2 HT 500 ne témoignent pas cette tendance [Idem et Backhshi, (1994)].

Le Tableau II-14 regroupe les compositions gazeuses des produits gazeux issus de la réaction de vaporeformage du méthanol ainsi que le bilan carbone en présence des catalyseurs calcinés à 500°C. Pour l'ensemble des solides, nous remarquons que la composition gazeuse d' H_2 reste égale ou varie légèrement par rapport à la stœchiométrie de la réaction, sauf pour le Cu_6Al_2 HT500 où elle s'élève à 77,63% à 350°C. Par contre, la composition gazeuse de CO s'est montrée presque similaire entre 200° et 300°C pour les trois solides. Cependant, le Cu_6Al_2 HT500 présente la composition gazeuse de CO la plus élevée à 350°C contrairement à $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 qui présente celle la plus basse.

Tableau II-14 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 2 de vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 500 °C

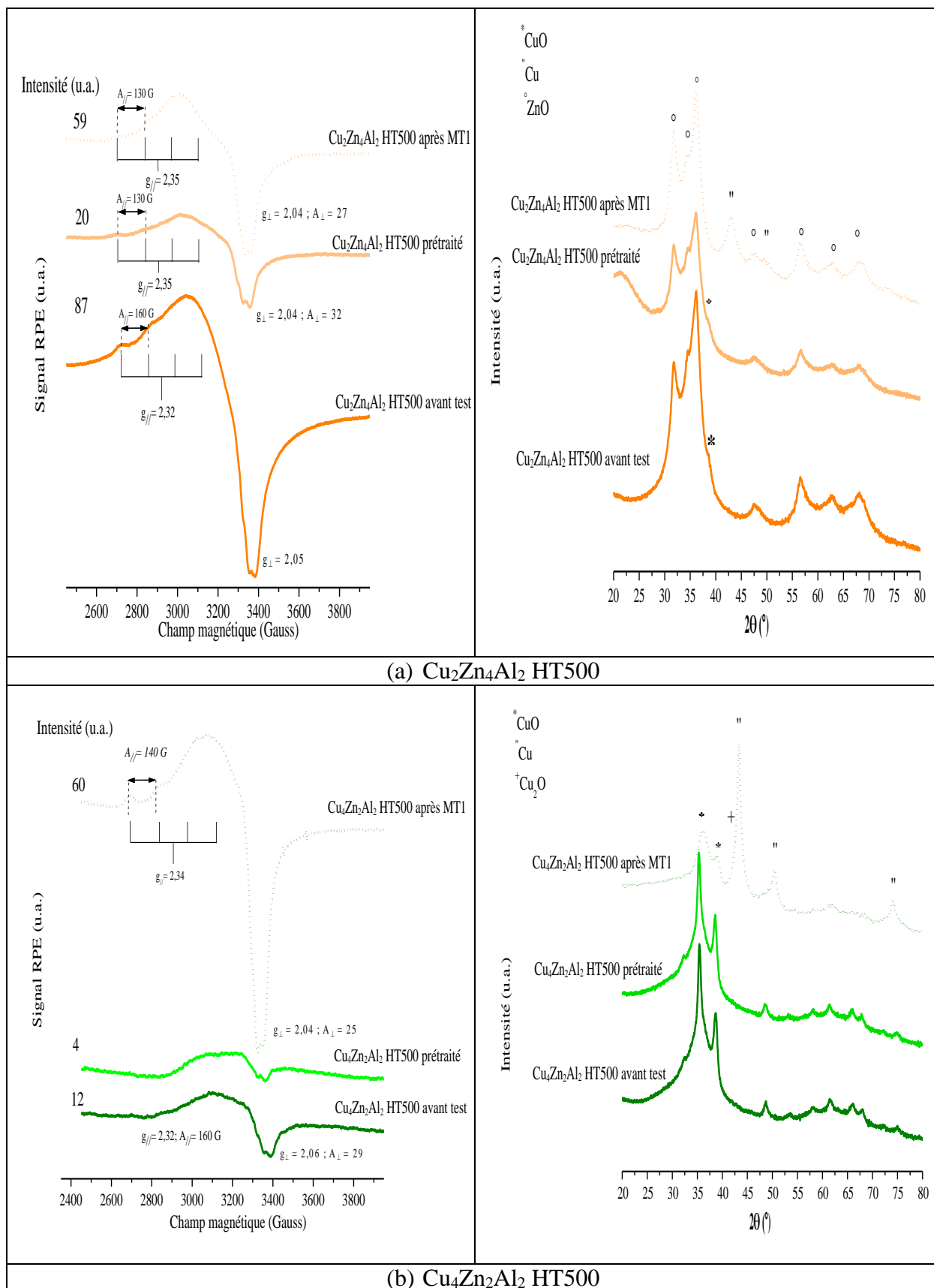
Catalyseurs	Dispersion avant test (%)	T (°C)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	Conversion (%)	Bilan carbone
Cu₂Zn₄Al₂ HT500 MT2	11,59	200	22,08	--	75,95	0,52	1
		250	24,01	0,24	75,05	62,59	0,94
		300	24,45	0,54	74,63	84,69	0,84
		350	25,16	1,65	73,07	95,44	1
Cu₄Zn₂Al₂ HT500 MT2	2,34	200	23,79	--	75,32	40,44	1
		250	24,12	0,29	75,33	99,04	0,95
		300	24,11	0,77	75,02	99,67	1
		350	23,42	1,51	75,04	99,98	1
Cu₆Al₂ HT500 MT2	16,24	200	21,48	--	75,54	2,66	1
		250	23,41	0,24	75,95	62,44	0,97
		300	23,33	0,71	75,86	92,00	0,88
		350	22,34	2,49	77,63	99,52	0,85

Bien que la conversion de Cu_6Al_2 HT500 augmente, le bilan de carbone diminue en fonction de température de la réaction indiquant notamment l'adsorption de sous-produits à la surface de ce catalyseur. Alors que pour le $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT500, les valeurs du bilan carbone sont quasiment similaires à celles de Cu_6Al_2 HT500 entre 200° et 300 °C. À 350 °C, le bilan de carbone s'élève à 1. Cependant, le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 présente un bilan carbone bouclé.

III.5.1.a Caractérisation des catalyseurs calcinés à 500 °C après test montée 1

À la fin de la montée 1, les catalyseurs 500 ont été caractérisés par DRX et RPE afin de comprendre leurs comportements catalytiques au cours de la montée 2. La Figure II-42 présente d'une part les spectres RPE enregistrés à -196 °C et d'autre part les diffractogrammes RX pour chaque catalyseur calciné à 500 °C, prétraité sous argon et après test MT1.

Similairement à l'ensemble des solides 400, les spectres RPE des catalyseurs 500 prétraités sous argon à 200 °C pendant 2 heures montrent une diminution de l'intensité du signal à l'exception du Cu_6Al_2 HT500 dont l'intensité paraît augmenter. Comme cela a déjà été décrit, la diminution du signal RPE est probablement causée par la réduction des petites cristallites CuO non visibles en DRX. D'autre part, les diffractogrammes RX des solides avant test et prétraités sont similaires mettant en évidence l'absence de la réduction des grosses cristallites CuO qui sont indispensables pour la réaction du vaporeformage du méthanol.



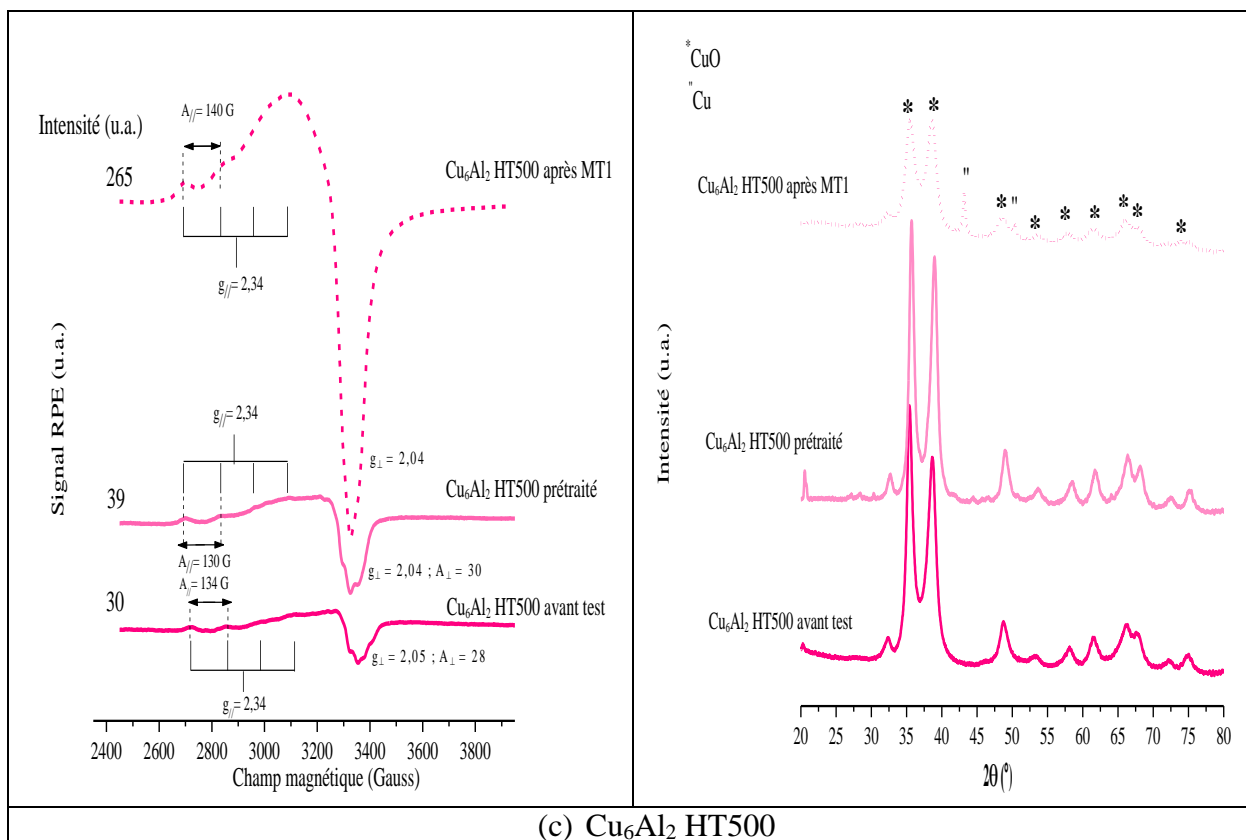


Figure II-42 : Spectres RPE enregistrés à -196°C (à gauche) et les clichés DRX (à droite) des catalyseurs : (a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT500, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 et (c) Cu_6Al_2 HT500 après MT1

Après test MT1, il est observé que le signal RPE croît pour le $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT500, cette augmentation peut s'expliquer soit par la réduction des agglomérats CuO qui sont restés après prétraitement, soit par la ré-oxydation des espèces de cuivre réduites. Parallèlement, le cliché DRX du solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT500 obtenu après MT1 montre l'absence des pics correspondants aux agglomérats CuO qui ont été présents avant test et après prétraitement (Figure II-42 (a)). Ceci indique que la totalité des sites actifs CuO a été consommée durant le test et que la ré-oxydation des espèces de cuivre peut être favorisée par la présence de l'eau dans le mélange réactionnel. Ces espèces se ré-oxydent en Cu^{2+} qui entraînent une augmentation de la teneur des espèces paramagnétiques dans le catalyseur et par suite l'accroissement de l'intensité du signal RPE après test. En ce qui concerne les deux autres catalyseurs $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ et Cu_6Al_2 HT500, la réduction des grosses cristallites CuO et la diminution des interactions dipolaires entre les espèces Cu^{2+} participent à augmenter l'intensité du signal RPE après test. Ces résultats corroborent les analyses DRX qui révèlent une diminution de l'intensité des raies attribuées à la présence des grosses cristallites CuO et une apparition des raies correspondantes aux espèces de cuivre réduites telles que Cu^+ et Cu^0 dans le cas de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT 500 (Figure II-42 (b)) et Cu^0 dans le cas de Cu_6Al_2 HT 500 (Figure II-42 (c)).

D'après ces observations, nous pouvons dire que la présence simultanée de trois espèces : Cu^{2+} , Cu^+ et Cu^0 semble toujours être responsable de la meilleure performance du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ parmi les autres solides et quelle que soit la température de calcination 400° ou 500°C . Ainsi, il ne suffit pas d'avoir des cristallites CuO dans le solide mais il s'agit d'avoir une taille bien déterminée de ces cristallites en interaction avec la matrice pour être le catalyseur

le plus performant. Par exemple, on remarque que malgré la formation des grosses cristallites CuO dans le $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT500, ce dernier se montre moins performant que le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 et que son homologue calciné à 400°C dont les cristallites CuO ont été invisibles en DRX à cause de leurs petites tailles. De plus, la taille des cristallites CuO joue un rôle principal dans l'engendrement des espèces de cuivre réduites sous flux réactionnel telles que le Cu^+ et Cu^0 . D'autre part, il est observé que le catalyseur purement cuivrique Cu_6Al_2 HT500, présente la composition gazeuse de CO la plus élevée. D'où, la nécessité de la présence du zinc dans le solide pour stabiliser les ions Cu^+ qui peuvent défavoriser la réaction inverse de gaz à l'eau. Ainsi, il est bien évident que la bonne conversion ne nécessite pas nécessairement une bonne dispersion, puisque le meilleur catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 ne présente pas une bonne dispersion (Tableau II-14).

III.5.2 Calcination des catalyseurs à 600°C

La Figure II-43 regroupe l'évolution des taux de conversion du méthanol en fonction de la température en présence des catalyseurs calcinés à 600°C . Pour comparer, les courbes de conversion des catalyseurs traités à 500°C ont été additionnées sur la figure. Le Tableau II-15 reprend les compositions gazeuses des produits issus de la réaction de vaporeformage du méthanol ainsi que le bilan carbone en présence des catalyseurs calcinés à 600°C .

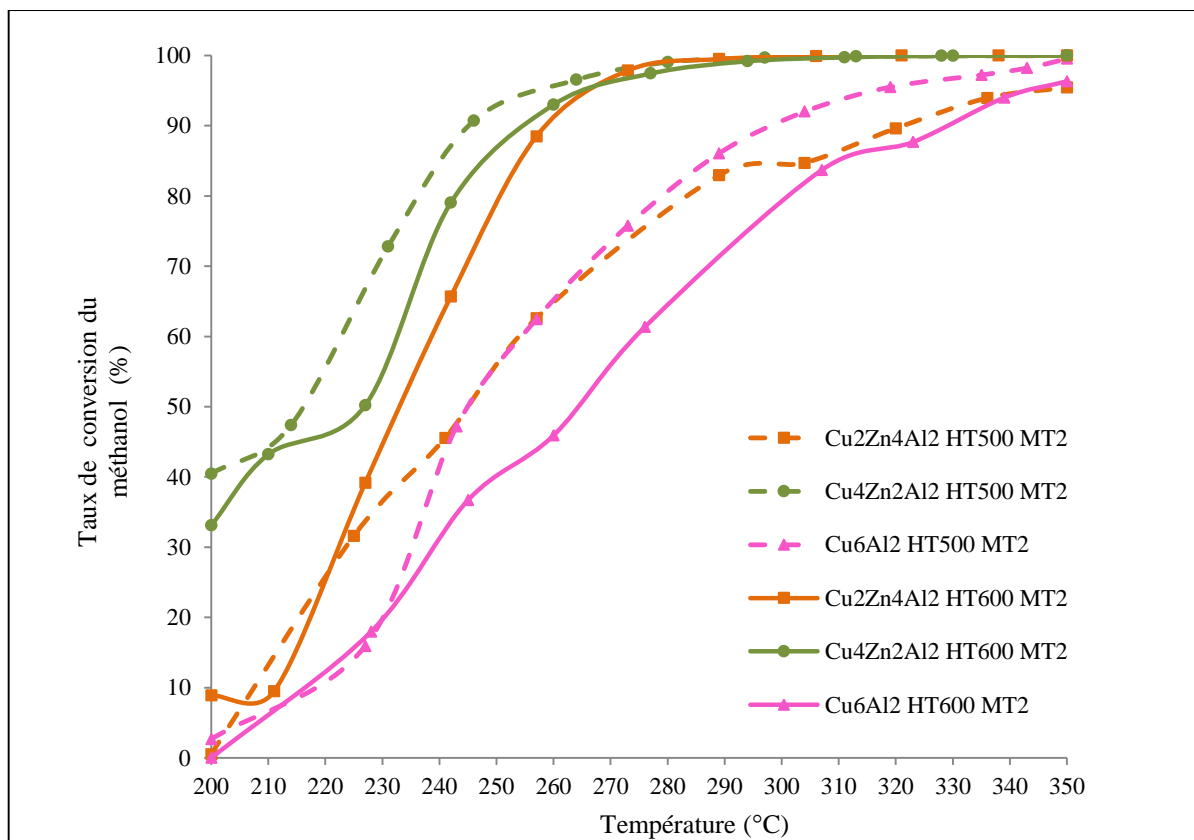


Figure II-43 : Courbes de conversion du méthanol après montée 2 (MT2) des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 600°C en fonction de la température de la réaction

Selon les résultats, l'effet positif de la calcination à 600°C est remarqué uniquement sur le comportement catalytique du solide $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ par rapport aux deux autres catalyseurs

(Figure II-43). En présence de $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT600, les valeurs du taux de conversion du méthanol sont toujours supérieures à celles observées pour le $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT500, elles augmentent en fonction de la température. Par contre, la courbe de conversion du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600 est légèrement inférieure à celle de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500. En ce qui concerne le solide Cu_6Al_2 HT600, il est moins performant que le Cu_6Al_2 HT500. En outre, il semble inactif à 200°C, ceci peut s'expliquer par la faible présence ou bien l'absence de la combinaison adéquate de trois espèces de cuivre (Cu^{2+} , Cu^+ et Cu^0) nécessaires pour initier la réaction de vaporeformage du méthanol à basse température. Au-delà de 200°C, la conversion augmente jusqu'à atteindre 96,32 % à 350°C. Notons que le Cu_6Al_2 HT600 paraît être le solide le moins actif et le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 présente le meilleur catalyseur parmi tous les autres solides calcinés à 500° et 600°C.

Suite à nos résultats, nous pouvons établir, pour chaque catalyseur un ordre de performance catalytique en terme de conversion en fonction de la température de calcination, de la manière suivante:

- **$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$** : 600 > 400 > 500
- **$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$** : 500 > 600 > 400
- **Cu_6Al_2** : 400 > 500 > 600

Tableau II-15 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 2 de vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2$ HT calcinés à 600°C

Catalyseurs	Dispersion avant test (%)	T (°C)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	Conversion (%)	Bilan carbone
$\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT600 MT2	9,24	200	23,91	--	73,92	8,91	1
		250	24,61	--	75,01	88,48	1
		300	24,45	0,60	74,94	99,89	1
		350	23,31	2,04	74,62	99,99	0,98
$\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600 MT2	5,83	200	23,55	--	75,62	33,10	1
		250	24,16	0,32	75,26	92,98	1
		300	24,17	0,65	75,13	99,17	1
		350	23,08	1,97	74,92	99,98	1
Cu_6Al_2 HT600 MT2	9,86	200	20,18	--	70,43	--	1
		250	24,82	--	74,15	45,91	0,92
		300	22,24	0,71	76,56	83,68	0,69
		350	23,79	0,59	75,59	96,32	0,63

Pour chaque catalyseur, les valeurs des compositions gazeuses de CO varient légèrement entre 200° et 300°C en modifiant la température de calcination des solides de 500° à 600°C (Tableau II-14 (page 134) et Tableau II-15). Toutefois, à 350°C et en comparant avec les solides calcinés à 500°C, la formation de CO augmente de 0,39 % pour le $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT600, 0,46% pour le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600 mais elle baisse de 1,9 % pour le Cu_6Al_2 HT600. Concernant le bilan carbone, nous remarquons qu'il s'est amélioré pour le $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT600 entre 200° et 300°C. Aucune variation n'est observée pour le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600. Par contre, le bilan carbone de Cu_6Al_2 HT600 montre les valeurs les plus faibles par rapport aux deux autres

catalyseurs calcinés à 600°C et à Cu_6Al_2 HT500. Ceci signifie que les espèces carbonatées et les sous-produits s'adsorbent fortement à la surface de Cu_6Al_2 HT600.

III.5.2.a Caractérisation des catalyseurs calcinés à 600°C après test montée 1

La Figure II-44 regroupe les analyses RPE et DRX effectuées sur les catalyseurs calcinés à 600°C après MT1 en comparaison avec celles effectuées sur les mêmes catalyseurs avant test et prétraités. Selon les observations, nous pouvons dire que les mêmes phénomènes observés pour les deux catalyseurs $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ et $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT calcinés à 500°C se reproduisent à 600°C . En revanche, le spectre RPE enregistré pour le solide Cu_6Al_2 HT600 après MT1 montre une diminution du signal (Figure II-44 (c)). Parallèlement le cliché DRX de ce solide met en évidence quelques traces correspondantes aux espèces de cuivre réduites Cu^0 et une diminution de l'intensité des pics attribués aux grosses cristallites CuO . Ceci nous laisse supposer que les grosses cristallites se réduisent en Cu^0 durant le test mais ces dernières espèces se ré-oxydent en Cu^{2+} sous flux réactionnel. Cette ré-oxydation crée de fortes interactions dipolaires entre les espèces Cu^{2+} qui aboutissent à la diminution du signal RPE. Cependant, l'absence des espèces de cuivre réduites après MT1 explique la mauvaise performance catalytique de Cu_6Al_2 HT600.

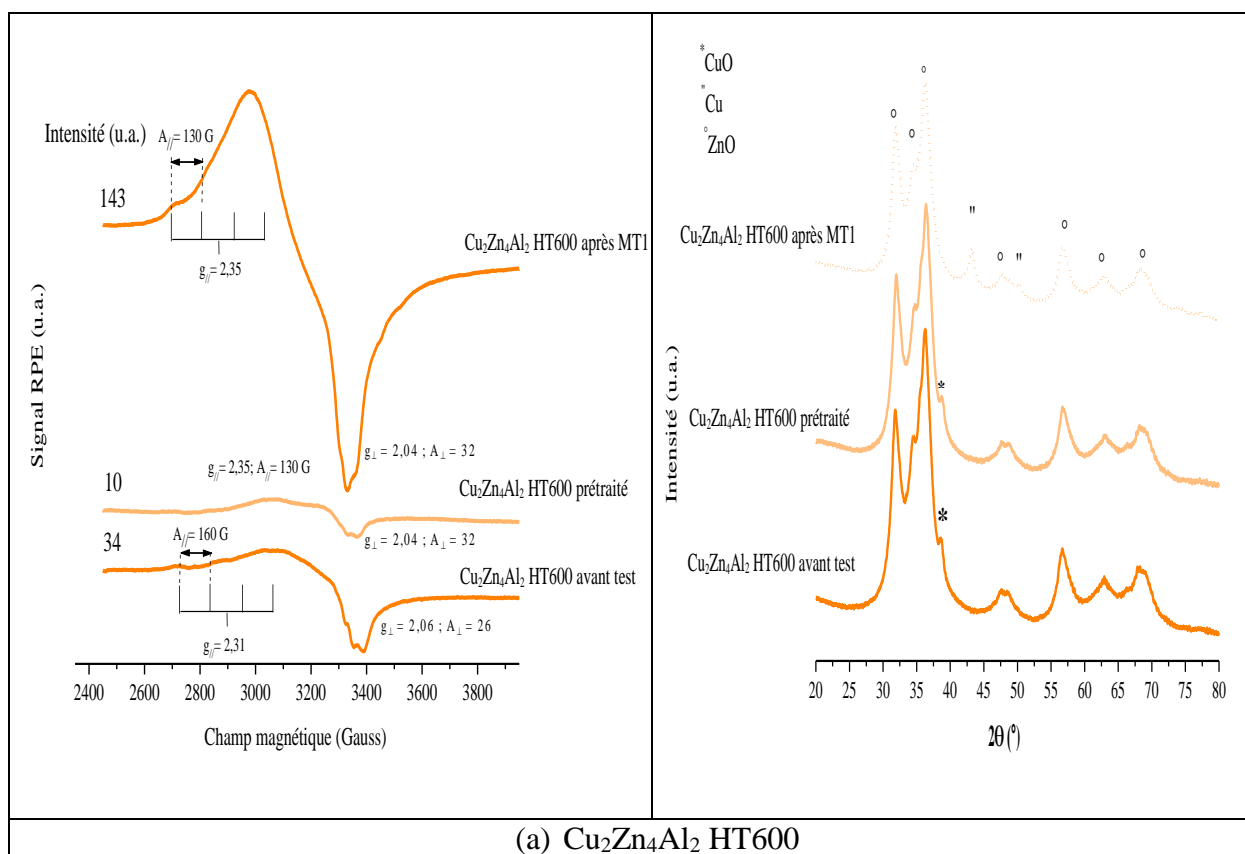


Figure II-44 : Spectres RPE enregistrés à -196°C (à gauche) et les clichés DRX (à droite) des catalyseurs : (a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT600, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600 et (c) Cu_6Al_2 HT600 après MT1

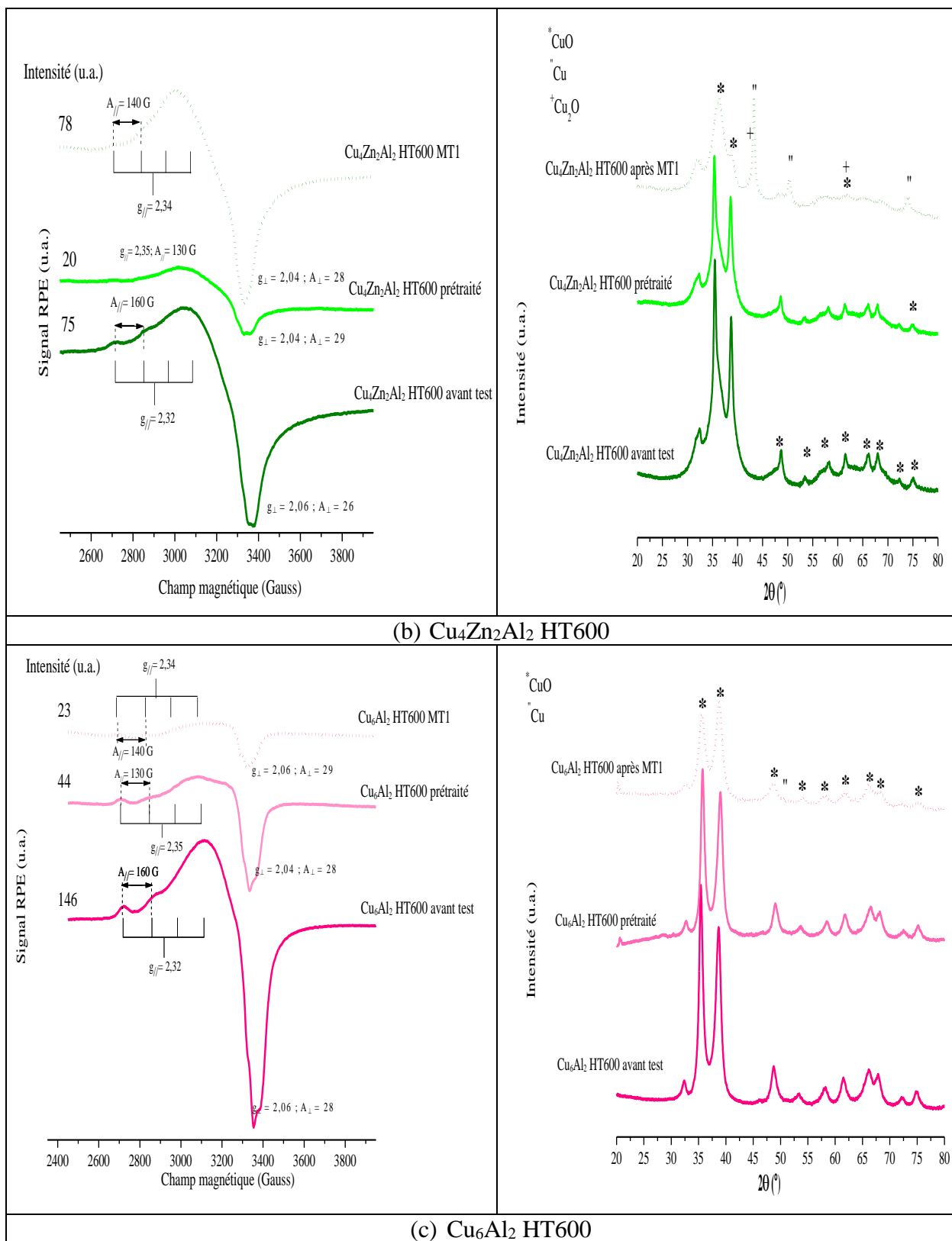


Figure II-44 : Spectres RPE enregistrés à -196°C (à gauche) et les clichés DRX (à droite) des catalyseurs : (a) $\text{Cu}_2\text{Zn}_4\text{Al}_2$ HT600, (b) $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT600 et (c) Cu_6Al_2 HT600 après MT1

III.6 Identification des produits intermédiaires de vaporeformage du méthanol

Au cours des tests de vaporeformage du méthanol effectués en montée 1 et 2 et en présence du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500, les gaz produits ont été analysés par chromatographie phase gaz (CPG) couplée à un spectromètre de masse (SM). Les analyses ont montré la présence des produits secondaires suivants : formiate de méthyle (CH_3OCHO), formaldéhyde (HCHO) et acide formique (HCOOH). La Figure II-45 illustre d'une part l'évolution de ces derniers sous-produits suivie par SM en fonction de la température du test (MT2) et d'autre part les produits principaux de la réaction (H_2 , CO et CO_2) détectés par la CPG.

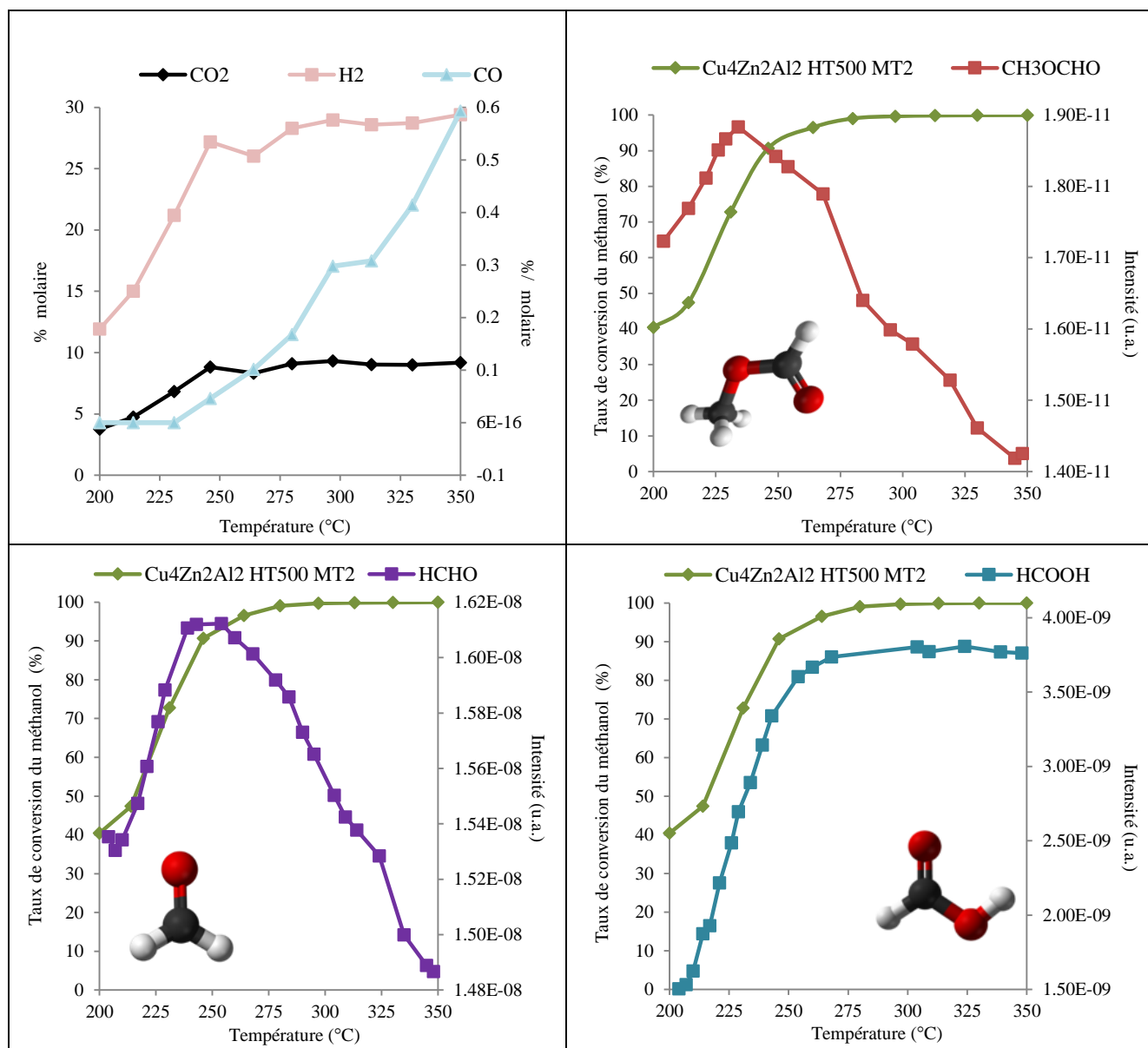


Figure II-45 : Évolution de produits secondaires au cours de la montée 2 lors de vaporeformage du méthanol en présence du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500

L'évolution de sous-produits au cours de la montée 1 présente les mêmes allures que la montée 2. D'après la Figure II-45, nous observons que la quantité du formiate de méthyle (CH_3OCHO) produite augmente en fonction de la température de réaction jusqu'à 234°C où elle atteint son maximum ensuite elle commence à diminuer progressivement. De même, le

formaldéhyde (HCHO) est détecté entre 200° et 254°C , il commence à disparaître au-delà de 260°C . D'autre part, les allures des courbes de conversion du méthanol et de formation de l'acide formique (HCOOH) sont parallèles, elles atteignent un palier vers 260°C et restent stables jusqu'à 350°C .

En outre, ces produits intermédiaires identifiés vont permettre de préciser le mécanisme réactionnel du vaporeformage du méthanol sur ce type de catalyseur.

III.7 Étude catalytique par infrarouge operando en présence du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500

Nous avons choisi de suivre le vaporeformage du méthanol en réflexion diffuse en présence du meilleur catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 afin de déterminer un mécanisme réactionnel capable d'expliquer la formation éventuelle des produits secondaires au cours de la réaction. Le mode opératoire a été décrit dans l'annexe 1. La Figure II-46 regroupe deux séries des spectres IR enregistrés en fonction de la température après l'envoi du flux réactionnel ($\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) en montée 1 (Figure II-46 (a)) et en montée 2 (Figure II-46 (b)). À titre de comparaison, le spectre IR du catalyseur prétraité à 170°C pendant 2h sous un flux d'argon a été additionné sur la figure.

Au cours de la montée 1 (Figure II-46 (a)), les absorptions observées dans le domaine $3740\text{--}3150\text{ cm}^{-1}$ telles que 3530 et 3580 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations des liaisons Al-OH , Cu-OH et/ou Zn-OH , respectivement. Suite à l'envoi du mélange réactionnel à 175°C , le spectre IR montre la formation d'un ensemble de quatre bandes 2960 , 2920 , 2860 et 2806 cm^{-1} . Les deux premières bandes sont en corrélation avec des vibrations d'élongation C-H de molécules du méthanol chimiquement adsorbées, tandis que la bande centrée à 2860 cm^{-1} correspond à la vibration antisymétrique C-H des espèces méthylates (CH_3O^-) adsorbées sur des sites actifs de cuivre [Zeng-zhu et al., (2012)]. La quatrième bande située à 2806 cm^{-1} avec une faible intensité met en évidence la présence d'espèces formiates. Cette bande de vibration caractérise le groupement C-H des espèces formiates (HCOO^-) [Shido et al., (1993)]. En outre, certaines études bibliographiques ont démontré que le mécanisme réactionnel de la réaction de vaporeformage du méthanol et de la réaction du gaz à l'eau en présence d'un catalyseur à base de cuivre, est favorisé par la formation des espèces formiates. Busca et al ont mentionné le di-oxo-méthylène comme espèce intermédiaire pendant la conversion des groupements méthoxy en formiates [Busca et al., (1987)]. Au fur et à mesure que la température de chauffage augmente, l'intensité de ces quatre bandes mentionnées commence à s'affaiblir et devient très faible à 303°C .

Par ailleurs, les bandes de vibration centrées à 1660 , 1296 cm^{-1} sont attribuées à une élongation asymétrique du groupement O-C-O caractérisant la présence des espèces hydrogénocarbonates [Feio et al., (2007)] [Sergent, (2003)]. Tandis que la bande située à 1600 cm^{-1} révèle la présence des espèces hydrogénocarbonates et/ou des carbonates de type bi-denté. Cependant, l'adsorption des composés organiques a été mise en évidence d'une part par les deux bandes à 1471 et 1770 cm^{-1} correspondantes à la présence de la liaison C=O relative au formaldéhyde (HCHO) et d'autre part par la bande centrée vers 1435 cm^{-1} liée à la liaison C=O acide [Nakamoto, (1987)]. D'après cette dernière bande, nous pouvons supposer que l'acide

formique (HCOOH) s'adsorbe à la surface du catalyseur malgré la difficulté de sa détection par la chromatographie en phase gazeuse à cause de sa volatilité et/ou sa décomposition. Nous remarquons que les bandes qui se trouvent dans le domaine $1296\text{--}1770\text{ cm}^{-1}$ ne présentent pas de modifications importantes au cours du chauffage. Ceci peut s'expliquer par les réactions d'équilibre qui existent entre les différents composés organiques intermédiaires produits au cours de la réaction. De plus, une bande faible située vers 1030 cm^{-1} est observée à 175°C , cette bande est attribuée à la liaison C-O des groupements méthoxy du méthanol, adsorbée sur du cuivre métallique (Cu (111)) [Chester et McCash., (1987)] et elle persiste jusqu'à 356°C .

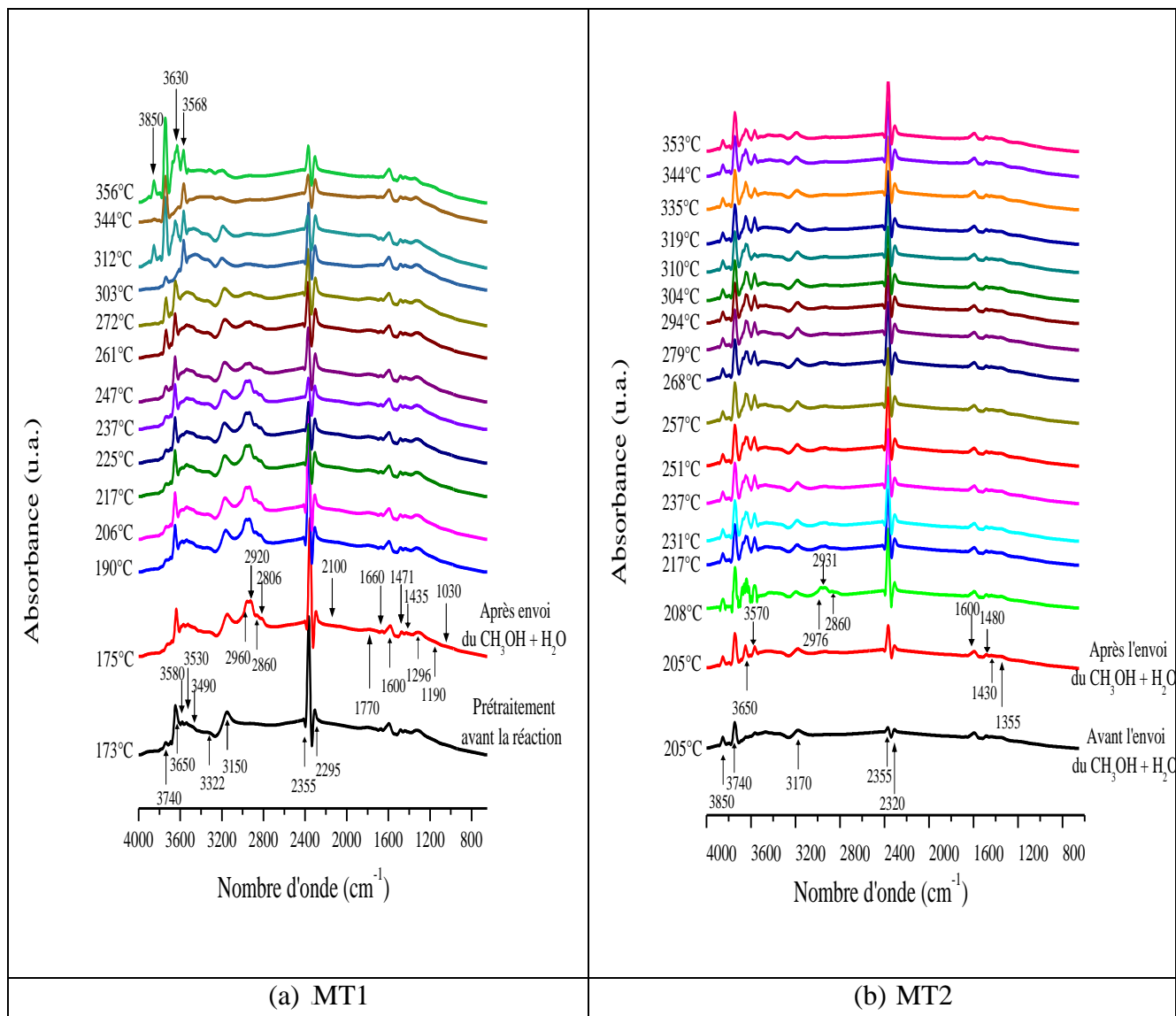


Figure II-46 : Suivi du test catalytique de vaporeformage du méthanol par IR operando en présence du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 [(a) MT1 et (b) MT2]

Le spectre IR mesuré à 175°C , montre une large bande située à 2100 cm^{-1} . L'adsorption de CO sur les espèces Cu^+ peut conduire à la formation des espèces carbonyles donnant lieu à la bande de vibration à 2100 cm^{-1} [Larrubia Vargas et al. (2007)]. De plus, cette dernière bande disparaît vers 261°C . Cette observation corrobore les résultats de DRX qui ont montré la présence des espèces Cu^+ . D'autre part, la bande de vibration observée vers 2355 cm^{-1} est attribuée aux espèces CO_2 adsorbées sur des ions Al^{3+} [Morterra et Magnacca, (1996)]. Au-

delà de 303°C, des changements dans le domaine 3500-3700 cm^{-1} ont été distingués. Parmi ces changements : l'apparition de deux nouvelles bandes 3568 et 3630 cm^{-1} qui peuvent être dues aux réarrangements des liaisons entre des groupements OH des molécules d'eau et des cations. De plus, l'intensité de la bande située vers 3740 cm^{-1} augmente avec la température.

Afin de suivre l'effet de réduction sur le comportement catalytique de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500, la même étude IR diffuse a été effectuée après la montée 1 suite à la réduction du catalyseur sous l'hydrogène produit par la réaction du vaporeformage du méthanol (Figure II-46 (b)). Le spectre IR du solide obtenu après refroidissement suite à la montée 1 est additionné sur cette même figure. D'abord, du point de vue comparatif entre les spectres enregistrés de la MT1 et MT2, nous remarquons que les bandes de vibration sont moins intenses après la réduction du catalyseur. De plus, les vibrations d'élongation C-H caractérisant les groupes méthoxy provenant de l'adsorption du méthanol sont révélées par la présence des bandes à 2976 et 2931 cm^{-1} . La bande attribuée aux espèces méthylates est toujours présente à 2860 cm^{-1} . Tant que la température du chauffage augmente, l'intensité de ces trois dernières bandes diminue graduellement et devient faible vers 319°C. En ce qui concerne le domaine spectral vibrationnel le plus bas, la présence des espèces hydrogénocarbonates et des carbonates de type mono-denté est mise en évidence par les bandes de vibrations situées à 1600 et 1355 cm^{-1} , respectivement [Sergent, (2003)]. La bande centrée à 1430 cm^{-1} qui est en corrélation avec l'adsorption d'acide formique se montre de faible intensité [Nakamoto, (1987)]. Cependant, la bande à 1480 cm^{-1} présentée sur les spectres IR caractérise la déformation du CH_3 [Shido et al. (1993)] [Bandara et al., (1996)].

D'après notre étude de spectroscopie IR à réflexion diffuse effectuée, nous avons démontré la présence du méthanol adsorbé à la surface de catalyseur. Ainsi, les espèces carbonées et les hydrogénocarbonates ont été identifiées après test, ceci peut expliquer pourquoi les valeurs du bilan carbone sont parfois inférieures à 1. De plus, nous avons pu identifier des espèces CO adsorbées sur des ions Cu^+ et dont leur adsorption et transformation en CO_2 peuvent être à l'origine de l'absence de CO à basses températures.

III.8 Proposition du mécanisme réactionnel en présence du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500

Comme nous l'avons déjà écrit dans le paragraphe I.5.2.b du chapitre 1 (page 30), plusieurs mécanismes réactionnels ont été proposés pour la réaction de vaporeformage du méthanol effectuée en présence des catalyseurs à base de cuivre. Mais à nos jours, il n'existe pas un chemin réactionnel définitif et convenable pour cette réaction. Dans notre cas, la séquence réactionnelle impliquant la décomposition du méthanol suivie par la réaction de gaz à l'eau (paragraphe I.5.2.b.1, chapitre 1) n'est pas retenue puisque qu'il faut que la concentration du CO soit supérieure à sa concentration en équilibre, alors que nos études expérimentales ont mis en relief que la concentration du CO est inférieure à l'équilibre réactionnel.

En se basant sur la spectroscopie de masse et la spectroscopie IR diffuse, les résultats exigent un mécanisme réactionnel en tenant compte du formiate de méthyle et du formaldéhyde comme composés intermédiaires. Dans le paragraphe I.5.2.b.2 du chapitre 1, nous avons reporté un mécanisme réactionnel admis par Takezewa et al. ainsi que par d'autres groupes de

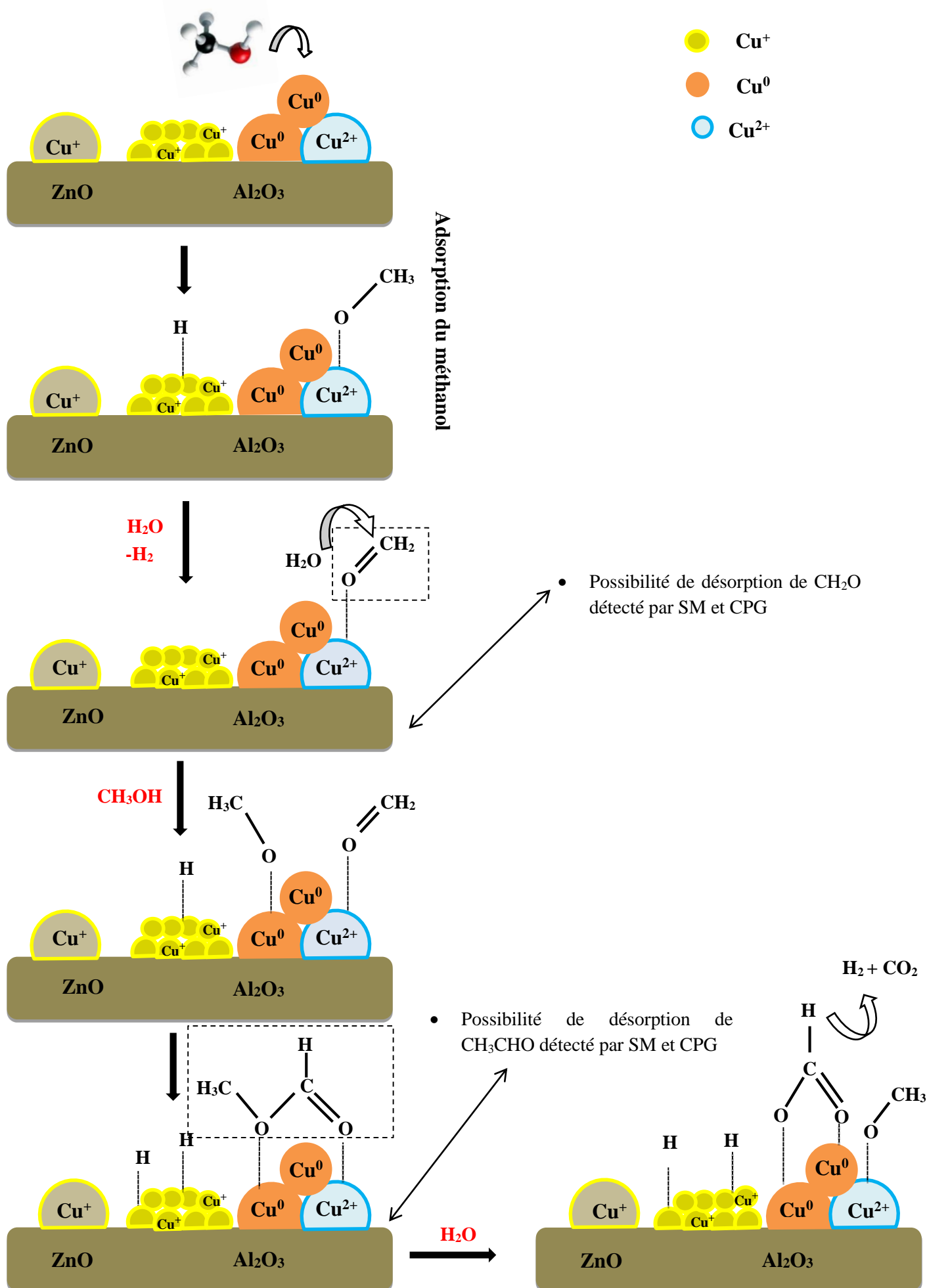
recherche dans lequel il n'y a pas formation de CO [Takezawa et al., (1997)]. Or, ce mécanisme peut s'appliquer sur les tests (MT1 et MT2) mais avec l'ajout du CO comme produit de la réaction.

Dans ce mécanisme, il se trouve plusieurs séquences réactionnelles (Figure II-47) :

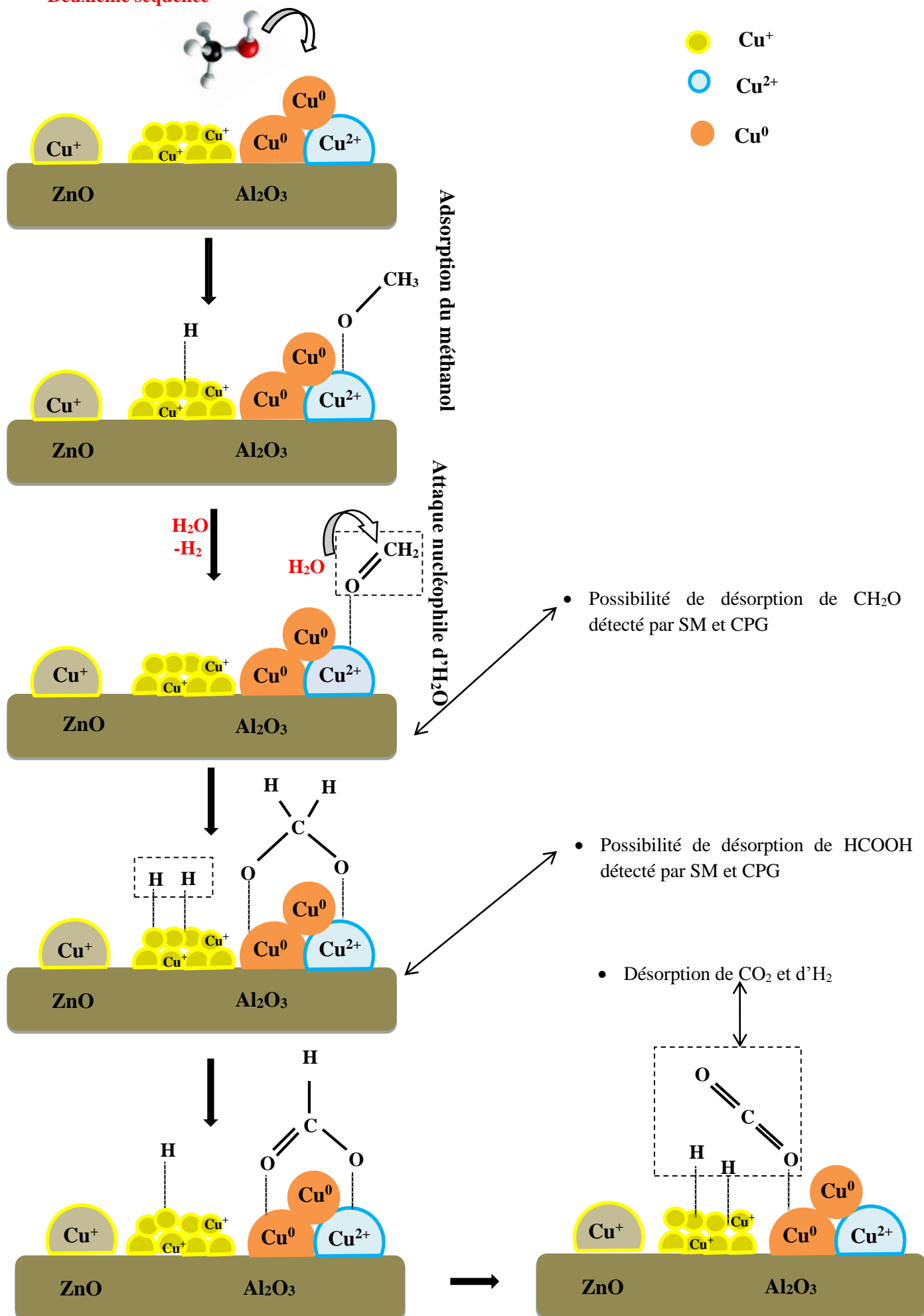
- **Une première séquence** consiste la déshydrogénation du méthanol pour former du formiate de méthyle (CH_3OCHO) et de l'hydrogène. Ensuite l'hydrolyse du CH_3OCHO peut produire de l'acide formique (HCOOH) et du méthanol. Après, le HCOOH peut se décomposer en dioxyde de carbone et en hydrogène.
- **Une deuxième séquence** implique le formaldéhyde (HCHO) et l'acide formique (HCOOH) comme des produits intermédiaires formés durant la réaction de vaporeformage. D'abord, le méthanol subit une déshydrogénation et donne du formaldéhyde. À son tour, le HCHO réagit avec l'eau par attaque nucléophile pour former de HCOOH et d' H_2 . Enfin, le HCOOH se décompose en H_2 et CO_2 .

Ces deux séquences réactionnelles sont conclusives d'après les observations des spectres IR diffuse traitées auparavant qui ont montré la présence des groupes méthylates (CH_3O^-) et des groupes formiates à basses températures jusqu'à 303°C , la température à partir de laquelle les bandes correspondantes deviennent moins intenses. Elles peuvent se produire simultanément comme un cycle. Ainsi que ces résultats sont en accord avec les analyses de la spectrométrie de masse (Figure II-45) qui ont mis en évidence l'évolution détaillée de chacun des composés intermédiaires cités.

Par ailleurs, la décomposition du méthanol ne constitue pas l'origine de formation du CO dans le cas de nos catalyseurs. Nous pouvons supposer que la quantité minimale de CO produite peut être due à la réaction inverse du gaz à l'eau qui se déroule à hautes températures. Ainsi, la présence des espèces Cu^+ participe à empêcher la réaction inverse de gaz à l'eau en adsorbant le CO et le transformant en CO_2 . Divers groupes de recherche ont mené des études afin de déterminer les types de sites actifs. Jiang et al ont proposé la présence d'un seul type [Jiang et al., (1993), a, b)], tandis que d'autres auteurs tel que Peppley et al. ont défini deux types de sites : un pour la réaction de vaporeformage du méthanol et celle du gaz à l'eau et un pour la réaction de décomposition du méthanol si elle se produit [Peppley et al., (1999)]. Cependant, certains chercheurs séparent entre les sites sur lesquels s'adsorbent des espèces oxygénés et ceux où s'adsorbe l'hydrogène [Frank et al., (2007)].



Deuxième séquence



Réaction inverse de gaz à l'eau : R-GWS

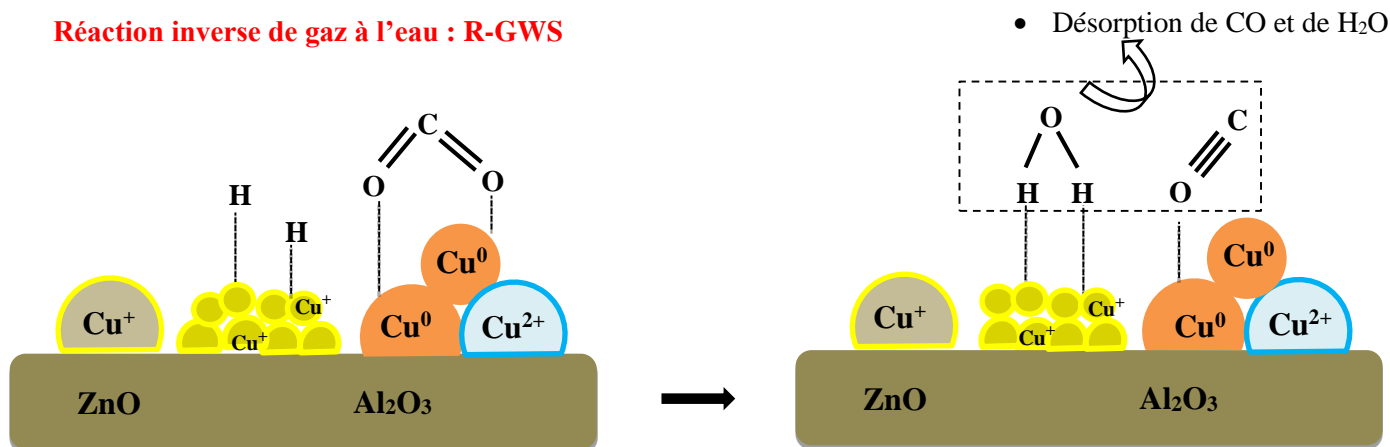


Figure II-47 : Mécanisme réactionnel proposé pour la réaction de vaporeformage du méthanol en présence du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500

III.9 Comparaison entre les solides $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ préparés par voie classique et hydrotalcite

Les courbes de conversion du méthanol pendant MT1 comparant les performances du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ préparé par voie hydrotalcite et par voie classique sont présentées sur la Figure II- 48.

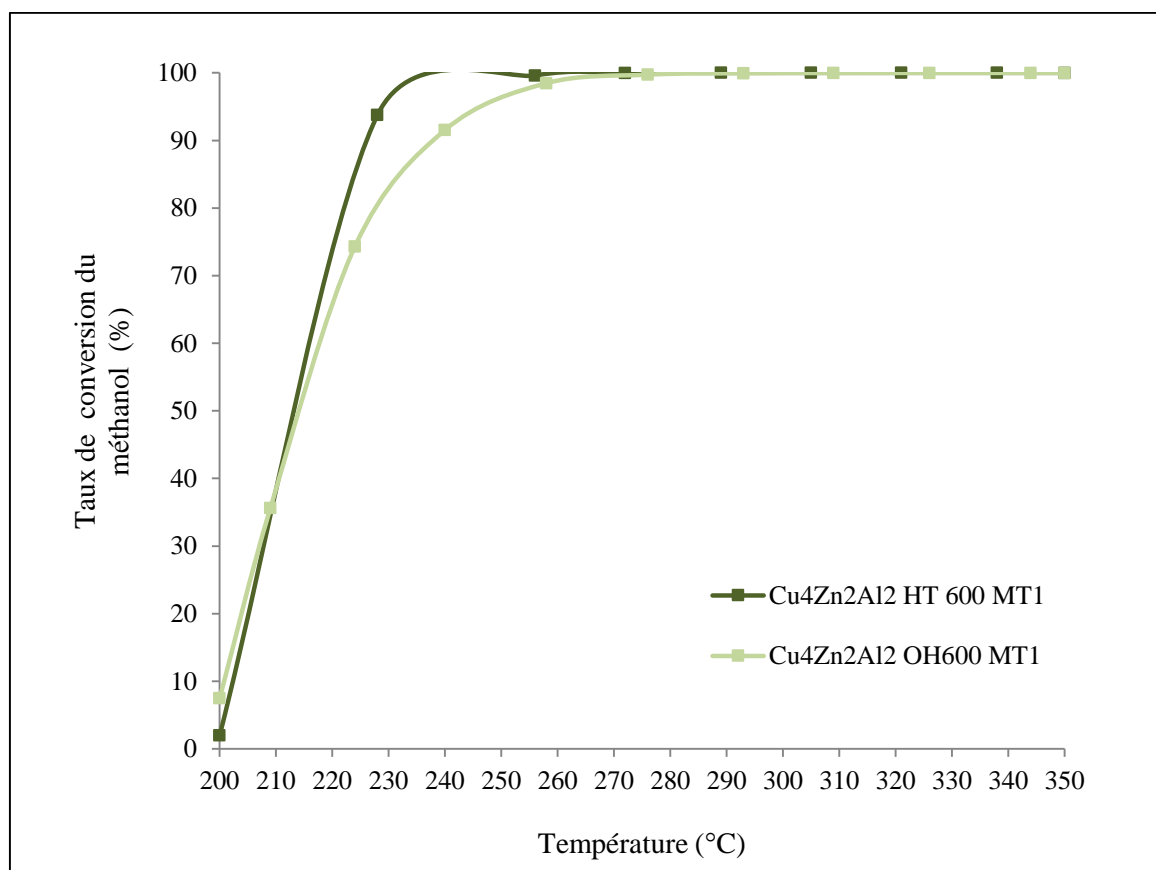


Figure II-48 : Comparaison des conversions du méthanol en fonction de la température pour les catalyseurs $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ obtenus par voie classique et hydrotalcite après MT1

Selon cette Figure, nous remarquons que les conversions du méthanol en présence de deux catalyseurs ne diffèrent pas à basses températures. Entre 230° et 260°C, il est observé que la voie hydrotalcite conduit à un (des) oxyde(s) plus actif(s). Au-delà de 280°C, la conversion se stabilise et atteint un palier pour les deux catalyseurs. La bonne performance du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH600 peut être expliquée d'une part par sa grande surface spécifique $76 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et d'autre part par la formation des grosses cristallites CuO avec une taille de 12,6 nm suite à la calcination à 600°C.

Par ailleurs, la quantité de CO produite lors du vaporeformage du méthanol semble être plus importante pour le $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH600 comparé à son homologue préparé par voie hydrotalcite (Figure II-49). Cette observation nous permet de dire que même si la voie classique montre un intérêt au niveau de l'activité catalytique mais elle reste moins intéressante pour la composition gazeuse recommandée en CO.

En suivant la même démarche expérimentale, une deuxième montée a été effectuée pour tester l'effet de la réduction sur la voie classique. D'après les résultats obtenus non présentés ici, il est observé qu'à 200°C, le taux de conversion du méthanol en présence de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH600 débute avec 38% au lieu de 8% saisi durant la montée 1. De plus, les conversions du méthanol obtenues pour les deux voies classique et hydrotalcite montrent des valeurs quasiment similaires au cours de la montée 2. Comme nous l'avons déjà décrit pour la montée 1, la production de CO est toujours plus importante pour le solide préparé par voie classique, ce qui présente un inconvénient pour cette voie.

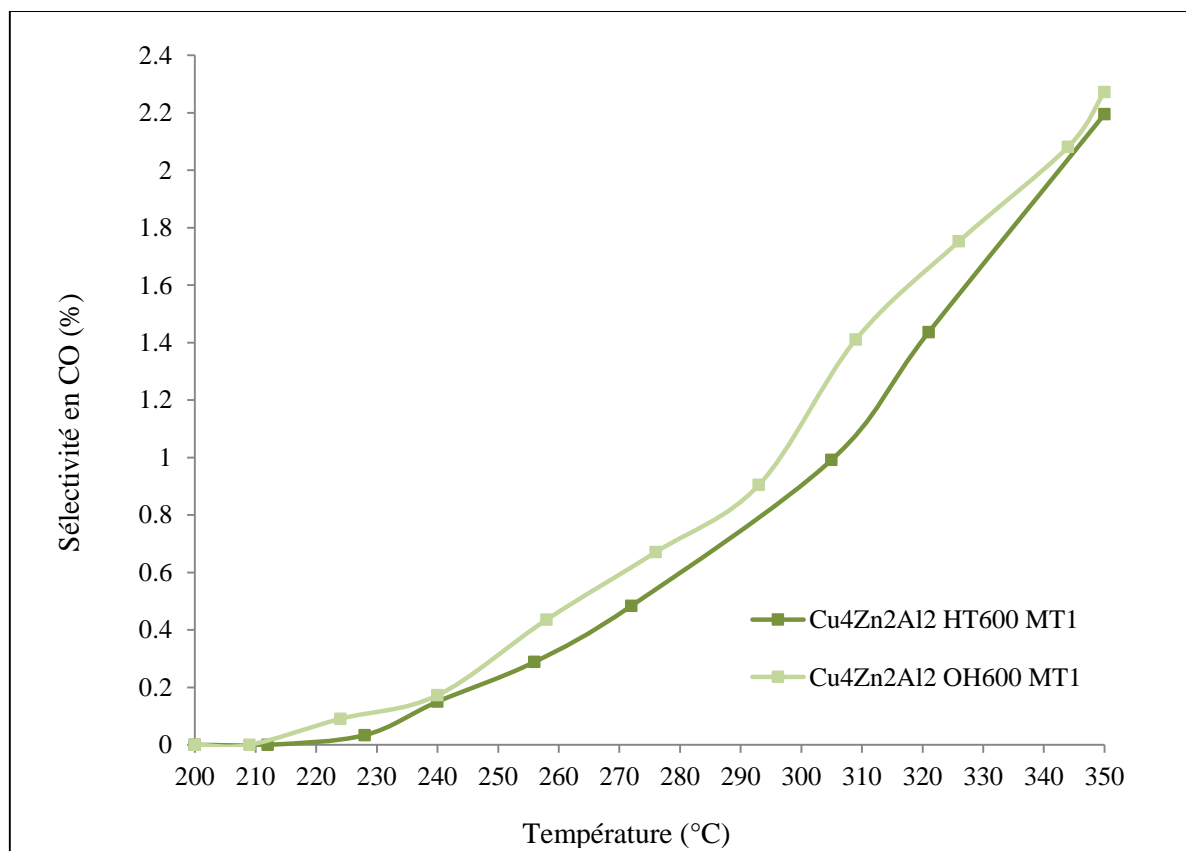


Figure II- 49 : Comparaison des compositions gazeuses de CO (%) en fonction de la température pour les catalyseurs $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ obtenus par voies classique et hydrotalcite

III.10 Étude de vieillissement du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500

D'une manière générale, un bon catalyseur est jugé par son activité importante et ses sélectivités vis-à-vis des produits de la réaction étudiée. Mais ces critères ne suffisent pas, il faut que ce catalyseur soit stable dans le temps. Les catalyseurs à base de cuivre ont été décrits dans la littérature comme des solides hautement actifs et sélectifs dans la réaction de vaporeformage du méthanol mais ils sont facilement désactivés. La désactivation de ces catalyseurs est généralement attribuée à un changement dans l'état d'oxydation, à une dégradation thermique (frittage) ou à un dépôt de coke. De plus, l'empoisonnement du catalyseur peut également se produire suite à la présence des impuretés dans le flux réactionnel qui peuvent bloquer les sites actifs et par conséquent diminuer l'activité catalytique.

Dans le travail de Valdés-Solís et al., la désactivation est liée à la vitesse spatiale et à la composition spécifique du flux réactionnel [Valdés-Solís et al. (2006)]. Il a été reporté la formation du coke et le frittage de la phase active. De plus, la désactivation due à la présence du coke a été signalée par Cao et al. lorsque l'eau était absente dans le flux réactionnel [Cao et al., (2006)]. Dans une autre étude, Kurtz et al. ont montré que les concentrations élevées en CO conduisent à un frittage des particules métalliques de Cu [Kurtz et al., (2003)]. Ils ont décrit l'alumine (Al_2O_3) comme un promoteur structural pour les catalyseurs Cu/ZnO qui permet d'inhiber le frittage thermique des cristallites de cuivre. Par ailleurs, Jones et al. ont étudié le rapport Zn/Cu après un traitement de réduction et une exposition aux conditions de la réaction, leur analyse a révélé une augmentation de ce rapport [Jones et al., (2008)]. Ceci signifie que la phase active Cu a été moins exposée, ce qui cause la désactivation.

Nous avons choisi de réaliser des tests regroupant plusieurs cycles en présence du catalyseur le plus actif dans la réaction de vaporeformage du méthanol ($\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500). Ce dernier catalyseur a été prétraité sous argon pendant 2 heures à 200°C avant d'être soumis au mélange réactionnel sous les mêmes conditions de tests préalablement effectués en présence d'autres catalyseurs. Dix cycles successifs ont été effectués et chaque cycle implique une montée de température pendant 3 h allant de 200° à 350°C sous flux réactionnel. Les valeurs de taux de conversion en fonction de la température au cours de 10 cycles successifs sont présentées dans la Figure II-50. D'après la figure, nous constatons que le catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 est plus performant après 2 cycles (le 2^{ème} cycle est équivalent à la montée 2 de vaporeformage du méthanol). Au-delà de 2 cycles, nous observons que le taux de conversion commence à décroître entre 200° et 260°C jusqu'au 7^{ème} cycle. Dans notre cas, cette observation peut s'expliquer soit par la présence des produits carbonés secondaires (formaldéhyde, formiate de méthyle, acide formique,...) qui peuvent rester adsorbés à la surface des catalyseurs après test et par conséquent bloquer les sites actifs de la réaction de vaporeformage du méthanol, soit par changement de degré d'oxydation du métal actif. Ce dernier type est souvent rencontré en milieu oxydant, conduisant à une oxydation superficielle des particules qui sont alors moins actives et/ou sélectives qu'à l'état métallique. Ensuite, les cycles 8, 9 et 10 montrent des meilleures activités catalytiques que celles observées pour les cycles inférieurs. Ceci peut être relié à la nature et à la quantité des espèces réduites et/ou oxydantes qui sont présentes dans le milieu réactionnel, ce qui aboutit à une amélioration ou à une diminution de l'activité catalytique. Ces résultats mettent en relief une stabilité catalytique du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500

durant 10 cycles de réduction sous hydrogène produit par la réaction de vaporeformage du méthanol.

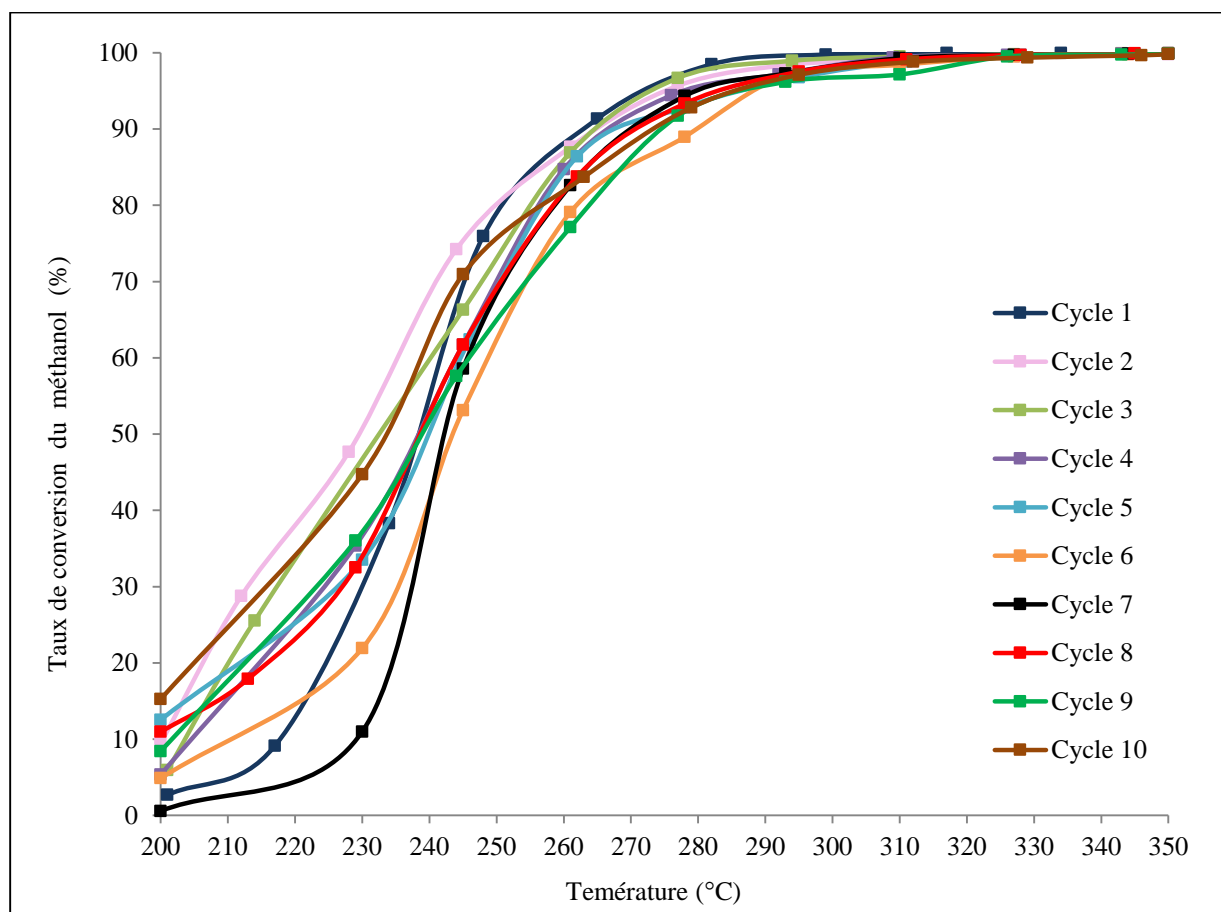


Figure II-50 : Évolution du taux de conversion du méthanol en fonction de la température au cours de 10 cycles successifs en présence de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500

Une caractérisation DRX a été effectuée pour le catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 récupéré après les 10 cycles de test. La Figure II-51 regroupe les diffractogrammes comparatifs du catalyseur avant test, après montée 2 (3 heures) et après 10 cycles. D'après la figure, il est observé qu'il n'y a pas un changement au niveau de la nature de la phase active après la montée 2 et le 10^{ème} cycle car indépendamment de la durée du test, nous observons toujours la présence des espèces Cu_2O (fiche JCPDS n° 05-0667) et Cu^0 (fiche JCPDS n° 04-0836).

D'autre part, une étude thermique a été effectuée pour ce même catalyseur après 10 cycles de test (Figure II-52). Nous observons une perte de masse de 0,47 % à environ 80°C, cette perte correspond au départ de l'eau physisorbée restante à la surface du catalyseur. De plus, les deux pics exothermiques identifiés à 180° et 207°C peuvent être attribués à l'oxydation des espèces carbonées telles que le formaldéhyde et le méthanol adsorbées à la surface du catalyseur. Par ailleurs, le cuivre métallique peut se ré-oxyder à partir de 200°C en le chauffant sous air, cette ré-oxydation est généralement accompagnée par un gain de masse (4,7 % pour passer à l'état CuO). Le gain de masse de 5,95 % peut être attribué à la somme de gain de masse causé par la

ré-oxydation du cuivre et celui correspondant à l'oxydation des espèces carbonées adsorbées qui se réalisent entre 140° et 400°C .

Au-delà de 500°C , l'analyse TG montre deux pertes de masse successives de 3,39 % et 1,48 % qui peuvent correspondre à la décomposition des espèces carbonées adsorbées à la surface du catalyseur. Cependant, la présence du coke n'est pas révélée par l'analyse thermique et par DRX, ce qui exclut la formation du coke sur notre meilleur catalyseur. Le calcul du bilan carbone du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 avait montré des valeurs élevées proches de 1 confirmant l'absence de coke sur ce catalyseur après test. Les spectres RPE enregistrés à -196°C de ce solide après MT2 (3 h) et après 10 cycles sont représentés sur la Figure II-53. Nous remarquons que l'allure de deux spectres ainsi que les paramètres RPE sont les mêmes quel que soit le nombre des cycles 2 ou 10. Selon certaines données bibliographiques en RPE [Decarne, (2002)], la présence d'un résidu carbone peut être détectée par un signal isotrope de $g = 2,003$. Or, aucun signal similaire n'est révélé, ceci exclut la formation du carbone sur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500.

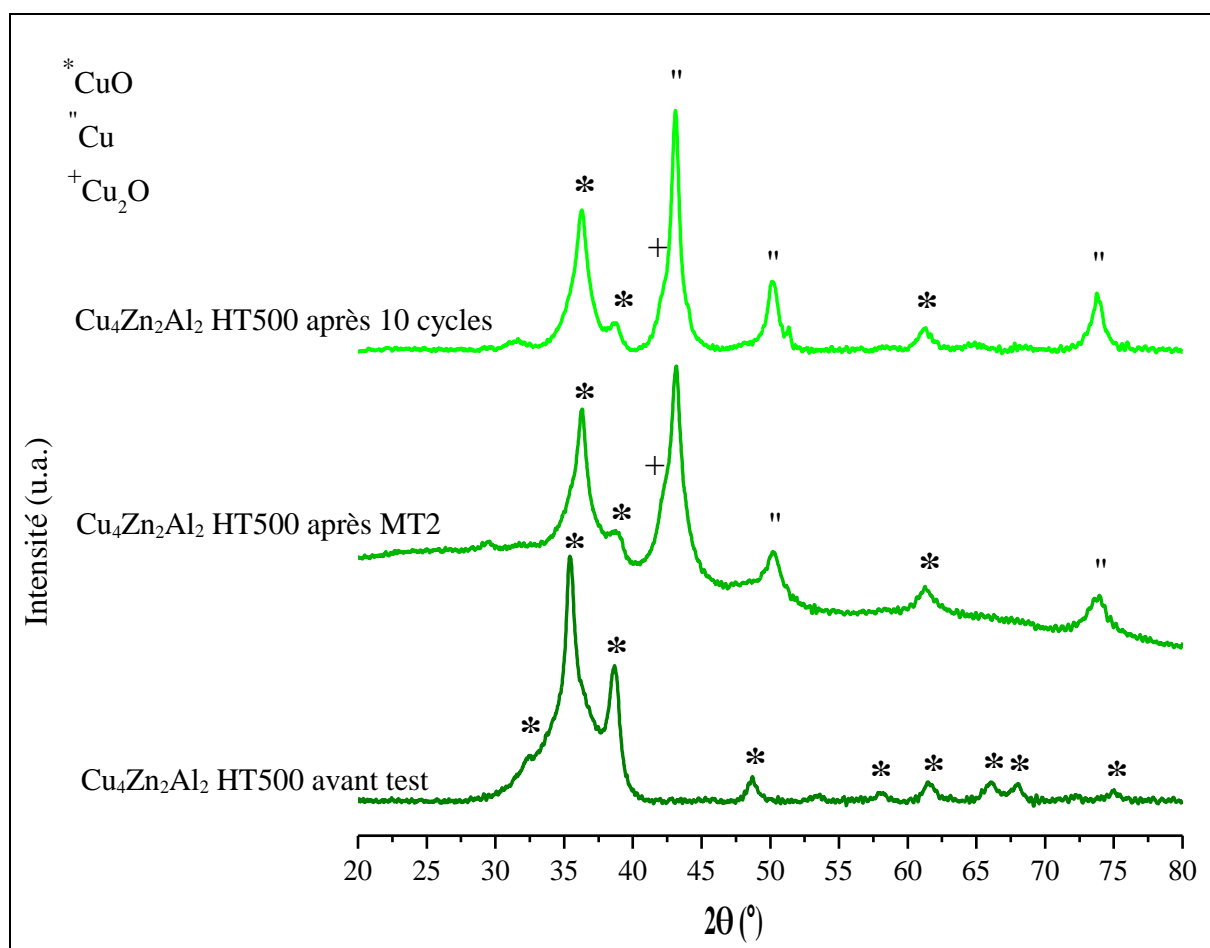


Figure II-51 : Diffractogrammes du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 avant test, après test MT2 et après 10 cycles avec (*) CuO , (") Cu^0 , (+) Cu_2O

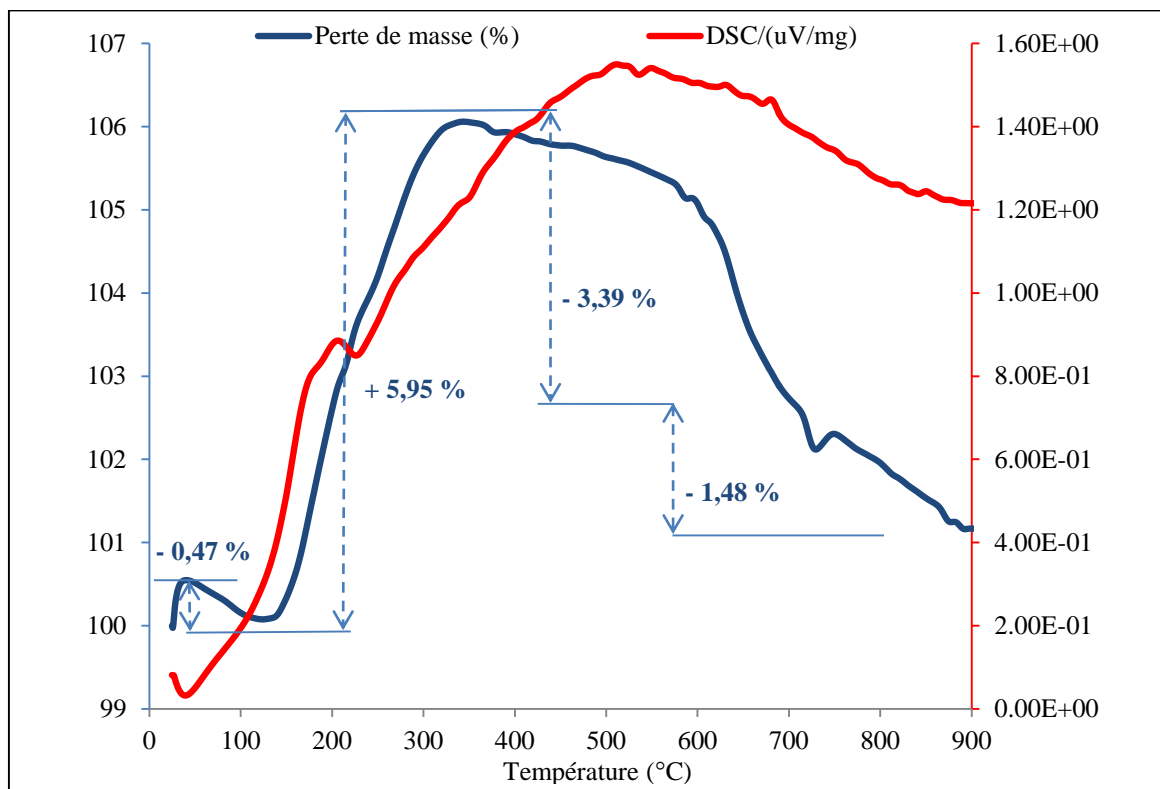


Figure II-52 : Courbes ATD et TG du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 après 10 cycles du test de vaporeformage du méthanol

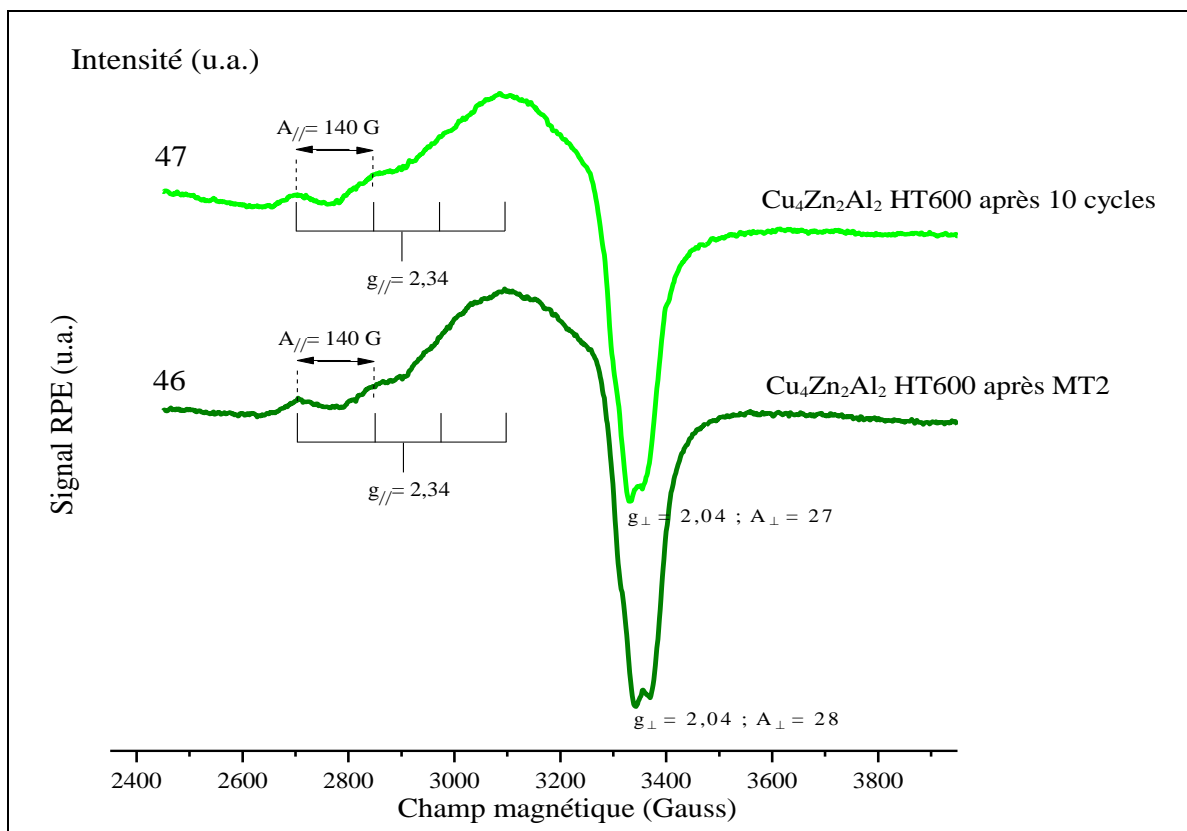


Figure II-53: Spectres RPE du catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 après MT2 et après 10 cycles de test de vaporeformage du méthanol

Conclusion de la partie III

Selon les résultats des tests catalytiques, le catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 présente les valeurs les plus élevées de taux de conversion du méthanol et les meilleures compositions gazeuses d' H_2 . Sachant que les propriétés redox des ions Cu^{2+} jouent un rôle important au niveau de l'activité catalytique du catalyseur, les caractérisations physico-chimiques effectuées sur ce catalyseur ont montré une formation favorisée des espèces de cuivre réduites Cu^+ après test par rapport aux autres catalyseurs. Ainsi, la formation d'un optimum d'espèces Cu^+ et Cu^0 causé par la présence du ZnO a permis d'obtenir un catalyseur hautement actif dans la réaction de vaporeformage du méthanol. D'autre part, nous remarquons la suppression de sous-produits carbonés déposés durant le test sur le catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500.

Le suivi du test catalytique par la technique IR-operando nous a permis de penser à un mécanisme impliquant la présence de formiate de méthyle et d'acide formique comme des produits intermédiaires de la réaction de vaporeformage du méthanol.

L'étude de vieillissement a montré que le catalyseur $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 était presque stable au cours de 10 cycles et aucune formation de coke n'a été détectée.

Bibliographie du Chapitre 2

A

- Aboukais A.**, Bennani A., Lamonier-Dulongpont C., Abi-Aad E., Wrobel G., *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 115 (1996) 171
- Abragam A.**, Price M. H. L., *Proceedings of the Royal Society*, London, A 205 (1951) 135
- Alejandro A.**, Medina F., Salagre P., Correig X., Sueiras J. E., *Chemistry of Materials*, 11 (1999) 939
- Atake I.**, Nishida K., Li D., Shishido T., Oumia Y., Sano T., Takehira K., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 275 (2007) 130

B

- Bandara A.**, Kubota J., Wada A., Domen K., Hirose C., *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 14962
- Barroso M. N.**, Gomez M. F., Gambo J. A., Arrúa L. A., Abello M. C., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67 (2006) 1583
- Behrens M.**, Kasatkin I., Kühl S., Weinberg G., *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 386
- Benito P.**, Guinea I., Labajos F. M., Rocha J., Rives V., *Microporous and Mesoporous Materials*, 110 (2008) 292
- Brindley G. W.**, Kikkawa S., *American Mineralogist*, 64 (1979) 836
- Busca G.**, Lamotte J., Lavalley J. C., Lorenzelli V., *Journal of the American Chemical Society*, 109 (1987) 5197
- Busca G.**, Costantino U., Marmottini F., Montanari T., Patrono P., Pinzari F., Ramis G., *Applied Catalysis A*, 310 (2006) 70
- Busetto C.**, Del Piero G., Manara G., Trifirò F., Vaccari A., *Journal of Catalysis*, 85 (1984) 260

C

- Cao W.**, Chen G., Li S., Yuan Q., *Chemical Engineering Journal*, 119 (2006) 93
- Cavani F.**, Trifirò F., Vaccari A., *Catalysis Today*, 11 (1991) 173
- Chester M. A.**, McCash E.M., *Spectrochimica Acta A*, 43 (1987) 1625

D

- Decarne C.**, Thèse de doctorat de l'Université du Littoral Cote d'Opale, (2002)

F

- Feio L. S. F.**, Hori C. E., Damyanova S., Noronha F. B., Cassinelli W.H., Marques C.M.P., Bueno J.M.C., *Applied Catalysis A*, 316 (2007) 107
- Fierro G.**, Lo Jacono M., Inversi M., Porta P., Cioci F., Lavecchia R., *Applied Catalysis A*, 137 (1996) 327
- Frank B.**, Jentoft F.C., Soerijanto H., Kröhnert J., Schlögl R., Schomäcker R., *Journal of Catalysis*, 246 (2007) 177
- Frost R. L.**, Ding Z., Martens W. N., Johnson T. E., Klopogge J. T., *Spectrochimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 59A(2) (2003) 321, a
- Frost R. L.**, Ding Z., Martens W. N., Johnson T. E., *Thermochimica Acta*, 398 (2003) 167, b

Frost R. L., Wain D. L., Martens W. N. and Reddy B. J., *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66(4-5) (2007) 1068

Fierro G., Lo Jacono M., Inversi M., Porta P., Lavecchia R., Cioci F., *Journal of Catalysis*, 148 (1994) 709

G

Gao P., Li F., Zhao N., Xiao F., Wei W., Zhong L., Sun Y., *Applied Catalysis A*, 468 (2013) 442

Gennequin C., Thèse de doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), (2008)

Ginés M. J. L., Marchi A. J., Apesteguía C. R., *Applied Catalysis A*, 154 (1997) 155

H

Hernandez-Moreno M. J., Ulibarri M. A., Rendon J. L., Serna C. J., *Physics and Chemistry of Minerals*, 12 (1985) 34

I

Idem R.O., Bakhshi N., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33 (1994) 2056

J

Janas J., Gurgul J., Socha R. P., Dzwigaj S., *Applied Catalysis B*, 91 (2009) 217

Jang H. J., Hall W. K., d'Itri J., *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 9416

Jiang C. J., Trimm D. L., Wainwright M.S., *Applied Catalysis A*, 93 (1993) 245, a

Jiang C. J., Trimm D. L., Wainwright M.S., Cant N.W., *Applied Catalysis A*, 97 (1993) 145, b

Jones S. D., Neal L. M., Hagelin-Weaver H. E., *Applied Catalysis B*, 84 (2008) 631

K

Kagunya W., Baddour-Hadjean R., Kooli F., Jones W., *Chemical Physics*, 236 (1998) 225

Kannan S., Rives V., Knözinger H., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 319

Kloprogge J. T., Frost R. L., *Journal of Solid State Chemistry*, 146, (1999) 506, a

Kloprogge J. T., Frost R. L., *Applied Catalysis A*, 184 (1999) 61, b

Kloprogge J. T., Wharton D., Hickey L., Frost R. L., *American Mineralogist*, 87 (2002) 623

Kowalik P., Konkol M., Kondracka M., Próchniak W., Bicki R., Wiercioch P., *Applied Catalysis A*, 464 (2013) 339

Kowalik P., Konkol M., Antoniuk K., Próchniak W., Wiercioch P., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 392 (2014) 127

Kühl S., Tarasov A., Zander S., Kasatkin I., Behrens M., *Chemistry - A European Journal*, 20 (2014) 3782

Kurtz M., Wilmer H., Genger T., Hinrichsen O., Muhler M., *Catalysis Letters*, 86 (2003) 77

Kustrowski P., Chmielarz L., Bozek E., Sawalha M., Roessner F., *Materials Research Bulletin*, 39 (2004) 263

L

- Larrubia Vargas M. A.**, Busca G., Costantino U., Marmottini F., Montanari T., Patrono P., Pinzari F., Ramis G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 266 (2007) 188
Le Nestour, Thèse de doctorat de l'Université Bordeaux I, (2006)
LoJacono M., Fierro G., Dragone R., Feng X. B., d'Itri J., Hall W. K., *Journal of Physical Chemistry*, 101 (1997) 1979
Liu D. J., Robota H. J., *Catalysis Letters*, 21 (1993) 291

M

- McCluskey M. D.**, Jokela S. J., *Journal of Applied Physics*, 106 (2009) 071101
Melià-Cabrera I., Lòpez Granados M., Fierro J. L. G., *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (2002) 3122, a
Melià-Cabrera I., Lòpez Granados M., Fierro J. L. G., *Journal of Catalysis*, 210 (2002) 273, b
Montanari T., Sisani M., Nocchetti M., Vivani R., Concepcion Herrera Delgado M., Ramis G., Busca G., Costantino U., *Catalysis Today*, 152 (2010) 104
Morterra C., Magnacca G., *Catalysis Today*, 27 (1996) 497
Mrad M., Thèse doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), (2011)

N

- Nakamoto K.**, Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, 3rd edition, Wiley-Interscience, New York, 1987, p. 230
Nakamura I., Fujitani T., Uchijima T., Nakamura J., *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 14 (1996) 1464
Nassrallah-Aboukaïs N., Boughriet A., Laureyns J. Aboukaïs A., Fischer, J. C., Langelin H.R., Wartel, M., *Chemistry of Materials*, 10 (1998) 238
Naumann d'Alnoncourt R., Kurtz M., Wilmer H., Löffler E., Hagen V., Shen J., Muhler M., *Journal of Catalysis*, 220 (2003) 249
Nunan J. G., Himelfarb P. B., Herman R. G., Klier K., Bogdan C. E., Simmons G. W., *Inorganic Chemistry*, 28 (1989) 3836

O

- Oguchi H.**, Kanai H., Utani K., Matsumura Y., Imamura S, *Applied Catalysis A*, 293 (2005) 64

P

- Palomino G. T.**, Fisticaro P., Bordiga S., Zecchina A., Giamello E., Lamberti C., *Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 4064
Pheifer P., Schubert K., Emig G, *Applied Catalysis A*, 286 (2005) 175
Peppley B. A., Amphlett J. C., Kearns L. M., Mann R. F., *Applied Catalysis A*, 179 (1999) 31
Pérez-Ramírez J., Mul G., Kapteijn F., Moulijn J. A., *Journal of Materials Chemistry*, 11 (2001) 2529

Purnama H., Girgsdies F., Ressler T., Schattka J. H., Caruso R. A., Schomacker R., Schogl R., *Catalysis Letters*, 94 (2004) 61

R

Reichle W. T., *Journal of Catalysis*, 94 (1985) 547

Reitz T. L., Lee P. L., Czaplewski K. F., Lang J. C., Popp K. E., Kung H. H., *Journal of Catalysis*, 199 (2001) 193

S

Sergent N., Thèse doctorat de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2003)

Shido T., Iwasawa Y., *Journal of Catalysis*, 141 (1993) 71

Szizybalski A., Girgsdies F., Rabis A., Wang Y., Niederberger M., Ressler T., *Journal of Catalysis*, 233 (2005) 297

T

Takezawa N., Iwasa N., *Catalysis Today*, 36 (1997) 45

Turco M., Bagnasco G., Costantino U., Marmottini F., Montanari T., Ramis G., Busca G., *Journal of Catalysis*, 228 (2004) 43, a

Turco M., Bagnasco G., Costantino U., Marmottini F., Montanari T., Ramis G., Busca G., *Journal of Catalysis*, 228 (2004) 56, b

Turco M., Bagnasco G., Cammarano C., Senese P., Costantino U., Sisani M., *Applied Catalysis B*, 77 (2007) 46

V

Valdés-Solís T., Marbán G., Fuertes A.B., *Catalysis Today*, 116 (2006) 354

Velu S., Suzuki K., Okazaki M., Kapoor M. P., Osaki T., Ohashi F., *Journal of Catalysis*, 194 (2000) 373

X

Xu Z. P., Zeng H. C., *Chemistry of Materials*, 13 (2001) 4555

Y

Yang W., Kim Y., Liu P. K. T., Sahimi M., Tsotsis T., *Chemical Engineering*, 57 (2002) 2945

Yong-Feng L., Xin-Fa D., Wei-Ming L., *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004) 1617

Z

Zeng-zhu W., Shou-ying H., Yong-li S., Sheng-ping W., Xin-bin M., *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40(10) (2012), 1212

CHAPITRE 3:

ÉTUDE DES CATALYSEURS IMPRÉGNÉS

x% Cu/Zn-Al

Sommaire du chapitre 3

<i>PARTIE I: Caractérisation physico-chimiques des solides</i>	<i>170</i>
I.1 Caractérisation des supports de phase active Zn-Al HT(T)	170
I.1.1 Rappel des principaux résultats de caractérisation du précurseur hydrotalcite Zn-Al HT (chapitre 2)	170
I.1.2 Rappel des principaux résultats des solides Zn-Al HT calcinés à 400°, 500° et 600°C	170
I.2 Synthèse des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(T)	171
I.2.1 Étude par Diffraction de Rayons X des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(400)	171
I.2.2 Étude de la surface des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(400)	176
I.2.3 Étude par Microscopie Électronique à Balayage	176
I.2.4 Étude par spectroscopie infrarouge des solides imprégnés	179
I.2.5 Étude de la décomposition thermique des solides imprégnés	180
I.2.6 Analyse IR in situ des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400)	183
I.2.7 Étude par spectroscopie UV-visible des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400)	185
I.2.8 Étude par RPE des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(400)	186
I.3 Étude de l'effet de calcination du support Zn-Al HT sur le phénomène de reconstruction	190
I.3.1 Étude par Diffraction de Rayons X des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)	190
I.3.2 Étude de la surface spécifique des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)	192
I.3.3 Étude par microscopie électronique à balayage (MEB) des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)	193
I.3.4 Étude par spectroscopie infrarouge des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)	194
I.3.5 Analyse thermogravimétrique (TG) des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)	196
I.3.6 Étude par UV-visible des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)	197

I.3.7 Étude par RPE des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)	197
I.4 Étude des solides imprégnés calcinés	198
I.4.1 Étude par Diffraction de Rayons X des solides x% Cu/Zn-Al (T) 500 et x% Cu/Zn-Al (T) 600 calcinés	198
I.4.2 Étude par spectroscopie infrarouge des solides imprégnés calcinés x% Cu/Zn-Al (T) 500-600	200
I.4.3 Étude par Microscopie à balayage des solides x% Cu/Zn-Al (T) 500 et x% Cu/Zn-Al(T) 600 calcinés	202
I.4.4 Étude par BET et porosimétrie	204
I.4.5 Étude par spectroscopie ultraviolet visible des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 calcinés	205
I.4.6 Étude par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 calcinés	207
I.4.7 Étude par Réduction en Température Programmée (RTP) des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 calcinés	210
<i>Conclusion de la partie I</i>	214
<i>PARTIE II: Étude catalytique des solides x% Cu/Zn-Al calcinés vis-à-vis de vaporeformage du bio-méthanol</i>	215
II.1 Tests catalytiques des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (400) 500	215
II.2 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs x% Cu/Zn-Al (400) 500 après MT1	217
II.2.1 Diffraction de Rayons X (DRX)	217
II.2.2 Réduction en Température Programmée (RTP)	218
II.2.3 Étude par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)	219
II.2.4 Analyses thermiques (ATD-ATG)	220
II.3 Tests catalytiques des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (400) 600 et x% Cu/Zn-Al (500) 500	221
II.3.1 Caractérisations physico-chimiques du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 après MT1	224
II.3.1.1 DRX du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 après test	224

II.3.1.2 Étude en réduction en température programmée du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 après test	225
II.4 Tests catalytiques des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (600) 500	226
II.5 Identification des produits intermédiaires du vaporeformage du méthanol	228
II.6 Étude catalytique par infrarouge operando en présence du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500	229
<i>Conclusion de la partie II</i>	231
<i>PARTIE III: Comparaison entre les catalyseurs massiques et supportés</i>	232
Bibliographie du chapitre 3	233

Listes des Tableaux et Figures du Chapitre 3

Liste des Tableaux

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres « a » et « c » des solides séchés imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400) en comparaison avec des données bibliographiques [Cavani et al., (1991)]

Tableau III-2 : Aires spécifiques du support Zn-Al et des solides séchés imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Tableau III-3 : Analyses EDX des zones A et B correspondant à la Figure III-4 du solide 1 %Cu/Zn-Al HT(400)

Tableau III-4 : Pertes de masses obtenues par analyse TG des échantillons x% Cu/Zn-Al HT(400)

Tableau III-5 : Paramètres RPE des composantes parallèles et perpendiculaires des solides séchés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Tableau III-6 : Valeurs des paramètres « a » et « c » des solides séchés imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600) en comparaison avec des données bibliographiques [Cavani et al., (1991)]

Tableau III-7 : Analyse EDX des zones A, B et C correspondant au solide 10% Cu/Zn-Al HT(500) (Figure III-15 (d))

Tableau III-8 : Paramètres RPE des composantes parallèles et perpendiculaires des solides séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)

Tableau III-9 : Paramètres de maille « a » et « c » des solides imprégnés calcinés x% Cu/Zn-Al (T)500-600

Tableau III-10 : Évolution de l'aire spécifique des solides imprégnés calcinés x% Cu/Zn-Al (T)500-600

Tableau III-11 : Variation des paramètres RPE des échantillons x% Cu/Zn-Al (T) durant la calcination sous air (I : intensité par mg du catalyseur, D : dispersion des atomes de cuivre à la surface du catalyseur)

Tableau III-12 : Valeurs de consommations théoriques, expérimentales d'hydrogène et pourcentages de cuivre réduit dans le cas des catalyseurs imprégnés x% Cu/Zn-Al (T) 500-600

Tableau III-13 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 2 (MT2) de vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs x% Cu/Zn-Al (400)500

Tableau III-14 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 2 (MT2) de vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs x% Cu/Zn-Al (400) 600 et x% Cu/Zn-Al (500) 500

Tableau III-15 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 2 (MT2) du vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs x% Cu/Zn-Al (600) 500

Tableau III-16 : Bandes de vibration obtenues lors d'un suivi IR operando du test de vaporeformage du méthanol en présence de 10% Cu/Zn-Al (500) 500

Liste des Figures

Figure III-1 : Diffractogrammes des solides imprégnés x% Cu/ Zn-Al HT(400)

* : phase hydrotalcite ; ⁺ : Cu₂(OH)₃NO₃ ; ^{''} : Zn(OH)₂ ; [°] : ZnO

Figure III-2 : Transformation structurale lors d'hydratation des oxydes Cu-Zn-Al issus d'un hydroxyde double lamellaire calciné à différentes températures [Kowalik et al., (2013)]

Figure III-3 : Clichés MEB des solides Zn-Al HT, Zn-Al HT(400) et des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400) [(a) Zn-Al HT, (b) Zn-Al HT(400), (c) 1% Cu/Zn-Al HT(400), (d) 2% Cu/Zn-Al HT(400), (e) 5% Cu/Zn-Al HT(400) et (f) 10% Cu/Zn-Al HT(400)]

Figure III-4 : Cliché MEB de l'échantillon 1% Cu/Zn-Al HT(400)

Figure III-5 : Spectres infrarouge (IR) des solides imprégnés et séchés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Figure III-6 : Évolution du Signal ATD des solides imprégnés et séchés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Figure III-7 : Suivi par IR operando de la calcination sous air des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400) [(a) 1% Cu/Zn-Al HT(400), (b) 2% Cu/Zn-Al HT(400), (c) 5% Cu/Zn-Al HT(400) et (d) 10% Cu/Zn-Al HT(400)]

Figure III-8 : Spectres UV-visible des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Figure III-9 : Spectres RPE des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400) enregistrés à -196°C

Figure III-10 : Représentation schématique de la structure cristalline de ZnO : (a) Sel gemme (B1), (b) Zinc blende cubique et (c) Wurtzite hexagonal [5] [Ozgur et al., (2005)]

Figure III-11 : Géométrie locale atomique de la configuration d'oxygène interstitiel dans un site octaédrique [Janotti et Van de Walle, (2006)]

Figure III-12 : Géométrie locale atomique des lacunes d'oxygène V_O, V_O⁺, V_O²⁺ (les flèches indiquent les directions de relaxation des quatre atomes de zinc entourant le site vacant correspondant) [Janotti et Van de Walle, (2006)] [Oba et al., (2011)]

Figure III-13 : Diffractogrammes des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)

Figure III-14 : Évolution de l'aire spécifique du solide Zn-Al HT(T) et des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(T)

Figure III-15 : Clichés MEB des solides x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600) [(a) 1% Cu/Zn-Al HT(500), (b) 2% Cu/Zn-Al HT(500), (c) 5% Cu/Zn-Al HT(500), (d) 10% Cu/Zn-Al HT(500), (e) 10% Cu/Zn-Al HT(600) et (f) 15% Cu/Zn-Al HT(600)]

Figure III-16 : Spectres infrarouge (IR) des solides imprégnés et séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600) [(a) x% Cu/Zn-Al HT(500) et (b) x% Cu/Zn-Al HT(600)]

Figure III-17 : Évolution de la température du pic “ C ” en fonction de la teneur en cuivre pour les solides x% Cu/Zn-Al HT(400)-(500) et (600) [♦ 1%, ■ 2%, ● 5%, ▲ 10%, ▪ 15%]

Figure III-18 : Spectres UV-visible des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(500)

Figure III-19 : Diffractogrammes des solides imprégnés calcinés : (a) x% Cu/Zn-Al (400)500, (b) x% Cu/Zn-Al (400)600, (c) x% Cu/Zn-Al (500)500 et (d) x% Cu/Zn-Al (600)500

Figure III-20 : Spectres IR des solides (a) x% Cu/Zn-Al (400) 500, (b) x% Cu/Zn-Al (400) 600, (c) x% Cu/Zn-Al (500) 500 et (d) x% Cu/Zn-Al (600) 500

Figure III-21 : Clichés de MEB des solides x% Cu/Zn-Al (400) 500 [(a) 1% Cu/Zn-Al (400) 500, (b) 2% Cu/Zn-Al (400) 500, (c)-(d)-(e)-(f) 10% Cu/Zn-Al (400) 500] et (g)-(h) 10% Cu/Zn-Al (500) 500

Figure III-22 : Isothermes d’adsorption et de désorption de N₂ et distribution de taille des pores pour les solides 10% Cu/Zn-Al (T)500-600 et 15% Cu/Zn-Al (600) 500

Figure III-23 : Spectres UV-Visible des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 calcinés

Figure III-24 : Schéma illustrant l’effet Burstein-Moss dans un semi-conducteur

Figure III-25 : Spectres RPE des solides x% Cu/Zn-Al (T) calcinés [(a) 1% Cu/Zn-Al (400), (b) 1% Cu/Zn-Al (500), (c) 2% Cu/Zn-Al (400), (d) 2% Cu/Zn-Al (500), (e) 5% Cu/Zn-Al (400), (f) 5% Cu/Zn-Al (500), (g) 10 % Cu/Zn-Al (400), (h) 10% Cu/Zn-Al (500)]

Figure III-26 : Spectres RTP des solides x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 [(a) x % Cu/Zn-Al (400) 500, (b) x % Cu/Zn-Al (400) 600 et (c) x % Cu/Zn-Al (500) 500]

Figure III-27 : Évolution du taux de conversion du méthanol en fonction de la température en présence des solides x % Cu/Zn-Al (400)500 pendant la montée 2 (MT2)

Figure III-28 : Clichés DRX des solides x% Cu/Zn-Al (400) 500 récupérés après la montée 1 (MT1) de la réaction de vaporeformage du méthanol

Figure III-29 : Profils RTP des solides x% Cu/Zn-Al (400) 500 récupérés après la montée 1 (MT1) de la réaction de vaporeformage du méthanol

Figure III-30 : Spectres RPE enregistrés à -196°C des solides : (a) 1% Cu/Zn-Al (400) 500, (b) 2% Cu/Zn-Al (400) 500, (c) 5% Cu/Zn-Al (400) 500 et (d) 10% Cu/Zn-Al (400) 500 avant test et après test (montée 1)

Figure III-31 : Courbes ATD et TG du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (400)500 après MT1 du test de vaporeformage du méthanol

Figure III-32 : Évolution du taux de conversion du méthanol en fonction de la température de réaction en présence des solides x% Cu/Zn-Al (400) 600 et x% Cu/Zn-Al (500) 500 et pendant

la montée 2 (MT2) [(a) 1% Cu/Zn-Al, (b) 2% Cu/Zn-Al, (c) 5% Cu/Zn-Al et (d) 10% Cu/Zn-Al]

Figure III-33 : Comparaison des diffractogrammes du solide 10% Cu/Zn-Al (500) 500 avant et après test

°: ZnO (36-1451), +: Cu₂O (05-0667), ": Cu (04-0836) et *: CuO (48-1548)

Figure III-34 : Profil de RTP du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 après test montée 1 (MT1)

Figure III-35 : Évolution de taux de conversion de méthanol en fonction de la température en présence des solides x % Cu/Zn-Al (600) 500 pendant la montée 2 (MT2)

Figure III-36 : Évolution de produits secondaires au cours de la montée 2 du vaporeformage du méthanol en présence du solide 10% Cu/Zn-Al (500) 500

Figure III-37 : Suivi du test catalytique de vaporeformage du méthanol par IR operando en présence du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 [(a) MT1 et (b) MT2]

Figure III-38 : Comparaison de la conversion du méthanol en fonction de la température en présence des catalyseurs Cu₄Zn₂Al₂ HT500 et 10% Cu/Zn-Al (500) 500

Partie I : Caractérisation physico-chimiques des solides

Le solide $\text{Zn}_6\text{Al}_2\text{HT}$ synthétisé par voie hydrotalcite et décrit dans le chapitre précédent servira de précurseur des supports utilisés dans ce chapitre. Ce solide sera calciné sous air à différentes températures (400° , 500° et 600°C) et les oxydes obtenus seront dans un premier temps caractérisés puis imprégnés par une solution aqueuse de nitrate de cuivre. Ensuite, ces solides imprégnés seront caractérisés puis calcinés à différentes températures pour obtenir les catalyseurs qui vont être testés dans la réaction de vaporeformage du méthanol.

I.1 Caractérisation des supports de phase active Zn-Al HT(T)

I.1.1 Rappel des principaux résultats de caractérisation du précurseur hydrotalcite Zn-Al HT (chapitre 2)

Le solide Zn-Al (Zn_6Al_2) préparé par voie hydrotalcite selon les étapes décrites dans le paragraphe I.1.1 du chapitre 2 (page 65) a été caractérisé par différentes techniques physico-chimiques. Le cliché DRX du solide Zn_6Al_2 HT a montré d'une part une structure de type hydrotalcite conformément à la fiche JCPDS n° 37-0629 et d'autre part la présence de la phase $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (fiche JCPDS n° 01-0360). Les paramètres cristallographiques de la structure hydrotalcite calculés à partir du diffractogramme RX de ce solide sont les suivants : $a = 3,069 \text{ \AA}$ (distance cation-cation dans les feuillets de type brucite) et $c = 22,639 \text{ \AA}$ (distance entre trois feuillets).

L'analyse infrarouge a révélé la présence des bandes de vibration caractéristiques de la structure hydrotalcite : les vibrations des liaisons liées au groupe hydroxyle, les vibrations des liaisons de mailles liées aux octaèdres formant les feuillets brucite, les vibrations des liaisons liées aux espèces présentes en interfeuille. De plus, l'étude infrarouge a mis en évidence la liaison Zn-OH confirmant la présence de la phase $\text{Zn}(\text{OH})_2$ détecté par DRX dans cet échantillon.

I.1.2 Rappel des principaux résultats des solides Zn-Al HT calcinés à 400° , 500° et 600°C

Afin de servir de support de catalyseurs, le solide Zn_6Al_2 préparé par voie hydrotalcite a été calciné à plusieurs températures ($T = 400^\circ$, 500° et 600°C). Les échantillons obtenus ont été nommés Zn-Al HT(T) avec T symbolisant la température de calcination. Les caractérisations détaillées de ces derniers solides ont été exploitées dans le chapitre 2. Les principaux résultats des caractérisations obtenus sont rappelés ci-dessous.

Les clichés DRX du support Zn-Al HT (T) calcinés à 400° , 500° et 600°C ont montré que seule la phase ZnO (fiche JCPDS n° 36-1451) est détectée et que la cristallisation du solide augmente avec la température de calcination. Cela se visualise par un affinement des raies de diffraction (Figure II-18 (a) page 91 du Chapitre 2) conforté par la variation des aires spécifiques des échantillons selon le traitement thermique. Ainsi la calcination de Zn-Al HT à 400°C donne une aire spécifique de $167 \text{ m}^2/\text{g}$ contre $71 \text{ m}^2/\text{g}$ pour celui calciné à 600°C .

Par ailleurs, l'analyse thermique a montré l'existence de trois pics endothermiques caractéristiques de la structure hydrotalcite : perte d'eau physisorbée sur le solide (69°C), perte de l'eau en interfeuillet (174°C) et effondrement de la structure hydrotalcite (274°C). Cependant, une étude plus fine de la décomposition thermique par infrarouge in situ (Chapitre 2 page 85) a montré que la décarbonatation n'est pas complète et qu'il existe des oxydes amorphes métastables $\text{M}^{\text{II}}_{\text{w}}\text{M}^{\text{III}}_{\text{x}}\text{O}_y(\text{CO}_3)_z$. Les carbonates sont toujours visibles en infrarouge jusque la température de 600°C .

I.2 Synthèse des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(T)

Dans un premier temps, le solide Zn-Al HT a été synthétisé par voie hydrotalcite suivant le protocole expérimental décrit dans le paragraphe I.1.1 du chapitre 2. Ensuite, ce solide a été calciné à différentes températures (400° , 500° et 600°C) pour obtenir les supports Zn-Al HT(T).

Chaque support Zn-Al HT(T) est imprégné d'une solution aqueuse (100 mL) contenant une masse bien déterminée de nitrate de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. L'imprégnation est réalisée en excès de volume dans un ballon contenant 1 g du support de telle façon que le catalyseur final contienne 1 ; 2 ; 5 ; 10% et 15% de cuivre en masse. La solution a été agitée pendant 1 heure puis évaporée sous vide à l'évaporateur rotatif à 60°C afin d'éliminer l'eau en excès. Enfin, les solides ainsi obtenus sont nommés x% Cu/Zn-Al HT(T) avec x représentant le % en masse de cuivre et T correspondant à la température de traitement du support Zn-Al HT.

I.2.1 Étude par Diffraction de Rayons X des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Les diffractogrammes des solides x% Cu/Zn-Al HT(400) sont représentés sur la Figure III-1. À titre comparatif, le cliché DRX de l'hydrotalcite Zn-Al HT a été ajouté. Les résultats DRX montrent l'existence de deux phases cristallines distinctes pour chaque solide x% Cu/Zn-Al HT(400).

La première phase identifiée est celle de ZnO en accord avec la fiche JCPDS n° 36-1451. Elle est détectée pour chaque échantillon x% Cu/Zn-Al HT(400) et provient de la calcination du support hydrotalcite Zn-Al HT. La seconde phase est de type hydrotalcite (HT) en accord avec la fiche JCPDS n° 37-0629. D'ailleurs, l'observation de cette dernière phase est reliée à la propriété « effet mémoire » que possède une hydrotalcite calcinée. En effet, durant l'étape d'imprégnation, le contact produit entre l'hydrotalcite calciné Zn-Al HT400 et la solution aqueuse de nitrate de cuivre conduit à une reconstruction partielle de la structure lamellaire confirmée par DRX.

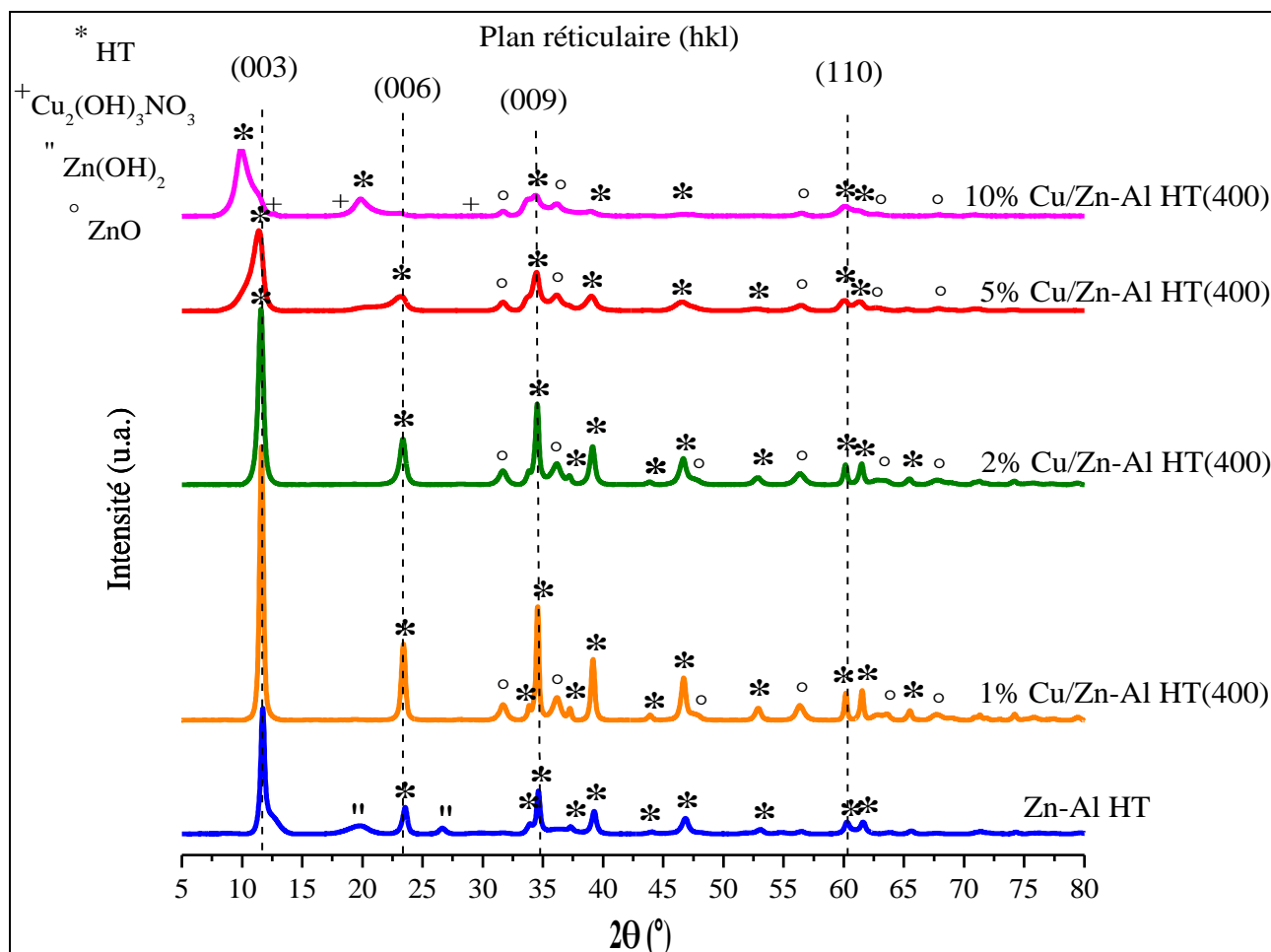
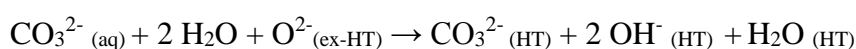
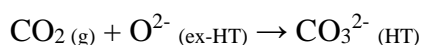


Figure III-1 : Diffractogrammes des solides imprégnés x% Cu/ Zn-Al HT(400)

* : phase hydrotalcite ; + : $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$; '' : $\text{Zn}(\text{OH})_2$; ° : ZnO

En général, cette étape de reconstruction est réalisable tant que le traitement thermique de l'échantillon hydrotalcite Zn-Al n'a pas atteint une certaine valeur de température à laquelle se forment des structures de type spinelles $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}\text{O}_4$. En effet, Kowalik et al. ont montré que la réhydratation et la reconstruction d'une structure hydrotalcite à partir d'un oxyde Cu-Zn-Al n'est plus réalisable après avoir subi un traitement thermique à une température supérieure à 600°C [Kowalik et al., (2013)].

Par ailleurs, l'oxyde ZnO est connu pour être amphotère. Il possède donc des propriétés basiques qui permettent d'adsorber sous forme de carbonates, le CO_2 présent dans le milieu fournissant ainsi les espèces anioniques indispensables pour la reconstruction de l'espace interlamellaire qui peut être expliquée par les réactions suivantes [Marchi et Apesteguia, (1998)] :



} Reconstruction de l'hydrotalcite

De plus, la présence des nitrates issus du précurseur de cuivre peut également servir comme anions intercalés dans les interfeuilletts.

Dans une étude menée par Takehiro et Shishido, il a été montré que l'adoption de l'« effet mémoire » conduit à des améliorations des propriétés catalytiques pour des solides métalliques supportés synthétisés à partir d'une hydrotalcite [Takehira et Shishido, (2007)]. Les différents processus de la reconstruction ont été bien décrits dans la littérature pour les hydrotalcites Mg-Al [Pérez-Ramirez et al., (2007)] [Mokhtar et al., (2010)] [Millange et al., (2000)] et ZnAl [Montanari et al., (2010)].

Les études de Pérez-Ramirez et al. ont reporté la formation d'une phase mal ordonnée en feuillets lors de l'élimination des molécules en interfeuillets durant l'étape intermédiaire de la décomposition thermique d'une hydrotalcite pour obtenir des oxydes mixtes [Pérez-Ramirez et al., (2007)]. La récupération d'une hydrotalcite à travers le contact vapeur avec une structure lamellaire intermédiaire d'un ex-HDL semble être un processus relativement rapide avec une cinétique bien décrite par le modèle de Avrami-Erofeev's [Avrami, (1939)]. En revanche, l'hydratation ou la reconstruction à partir des oxydes conduit directement à une hydrotalcite, même si ce processus est beaucoup plus lent. Des conclusions similaires ont été déduites pour des études effectuées sur la reconstruction de l'hydrotalcite Mg-Al dans une phase liquide (Na_2CO_3 aq), mais selon Millange et al. [Millange et al., (2000)], le procédé se déroule en deux étapes : une dissolution partielle des oxydes suivie par une recristallisation en hydroxyde double lamellaire. Takehira et al. ont détaillé ce genre de mécanisme de reconstruction de la structure hydrotalcite à la surface de l'oxyde $\text{Mg}(\text{Al})\text{O}$ au cours d'une imprégnation par une solution de nitrate de nickel [Takehira et al., (2005),a,b]. Ils ont mis en évidence qu'une partie des ions Mg^{II} de l'oxyde mixte est dissoute dans la solution acide tandis que l'autre partie a participé pour former la structure hydrotalcite. Par ailleurs, ils ont montré qu'un échange cationique se produit entre les ions Mg^{2+} de l'hydrotalcite formée et ceux de Ni^{2+} , ce qui conduit à mieux disperser la phase active Ni^{2+} à la surface du support. Cet échange se produit par une transformation « rétro-topotactique », cette dernière signifie un passage d'une structure à une autre sans un bouleversement notable, puisque les atomes se déplacent faiblement sans avoir besoin d'une importante énergie [Marchi et Apesteguia, (1998)].

Les études concernant les procédés de transformation en présence des oxydes Cu-Zn-Al dérivés des hydrotalcites sont relativement rares. Cependant, certaines études concernant l'amélioration de l'activité catalytique de ces systèmes [Nishida et al., (2008)] [Nishida et al., (2009)] [Kowalik et al., (2011)] [Kowalik et al., (2012)] se concentrent sur la promotion de l'ex-Cu-Zn-Al oxydes par imprégnation avec des solutions aqueuses contenant des promoteurs appropriés. Courty et al. ont mis en évidence que la réhydratation des formes d'oxyde d'une ex-Cu-Zn-Al hydrotalcite peut conduire à la diminution de la surface spécifique, à l'augmentation de nombre des cristallites CuO [Courty et Marcilly, (1983)]. Ces observations ont été aussi confirmées par les travaux de Melián-Cabrera et al. [Melián-Cabrera et al., (2002), a,b], montrant d'une part l'amélioration de la cristallinité de CuO comme conséquence du réarrangement des cations au cours de la reconstruction lamellaire, et d'autre part la perte de la dispersion de cuivre dans le catalyseur final. Des effets similaires ont été observés par Nunan [Nunan et al., (1989)], suite à la réhydratation d'un oxyde issu d'un catalyseur à base de cuivre. Les catalyseurs Cu-Zn-Al obtenus après réhydratation doivent être re-calcinés pour obtenir des oxydes présentant des propriétés physico-chimiques différentes des oxydes « parents ».

Kowalik et al. ont montré que la nature de la phase dominante formée durant l'hydratation des oxydes issus d'un ex- hydrotalcite Cu-Zn-Al dépend de la température de calcination de ces derniers. Ils ont trouvé que l'hydratation d'un oxyde Cu-Zn-Al calciné à 400°C et contenant seulement des groupements carbonates, est plus rapide et intense que l'hydratation d'un oxyde Cu-Zn-Al calciné à 200°C. Ceci peut être expliqué par le degré d'occupation de l'espace interfeuillelet par les groupements carbonates. De plus, ils ont déclaré que la calcination d'un hydroxyde double lamellaire à 600°C conduit à sa transformation structurale irréversible en oxyde cristalline dont l'hydratation ne permet plus de récupérer la structure en feuillets (Figure III-2). Ainsi, ces auteurs ont signalé que l'effet mémoire conduit à l'obtention d'une hydrotalcite reconstituée dont la morphologie structurale est distincte de celle observée pour l'échantillon précurseur [Kowalik et al., (2013)].

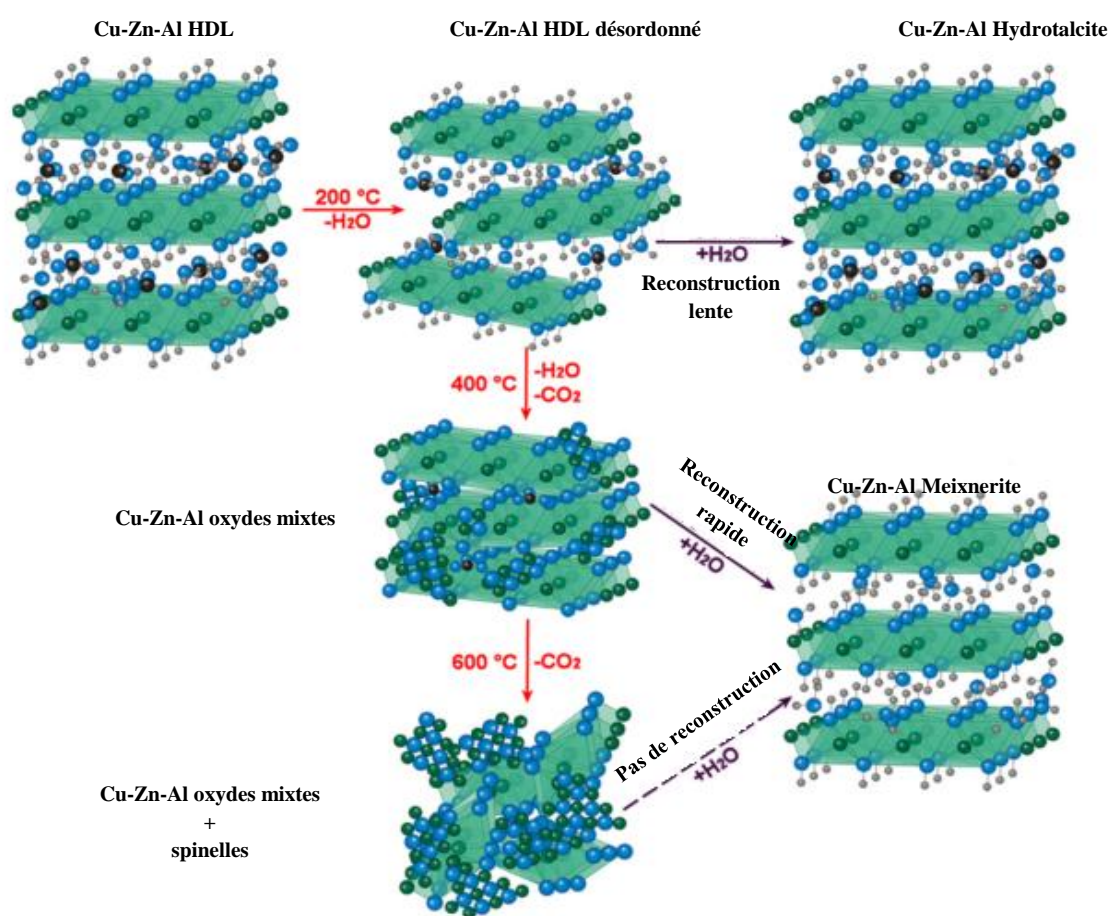


Figure III-2 : Transformation structurale lors d'hydratation des oxydes Cu-Zn-Al issus d'un hydroxyde double lamellaire calciné à différentes températures [Kowalik et al., (2013)]

Les clichés DRX de la Figure III-1 révèlent un décalage entre les raies de diffraction obtenues pour la phase hydrotalcite reconstruite dans les solides imprégnés et celles obtenues pour l'échantillon hydrotalcite « mère » Zn-Al HT. Ceci peut s'expliquer par une différence dans le rapport M^{2+}/M^{3+} entre la structure reconstruite et celle initiale. De ce fait, nous pouvons supposer que la reconstruction produite est partielle. En outre, nous visualisons un changement dans la forme des raies de diffraction du plan basal (110) permettant de calculer le paramètre

"a". Les valeurs de ce paramètre, dépendant de la distance entre les cations, sont données dans le Tableau III-1. Or, il est possible, d'après le processus de reconstruction décrit ci-dessus, qu'un échange des cations puisse avoir lieu au cours de la reconstruction de la structure hydrotalcite pendant l'imprégnation. Mais, aucune variation remarquable des valeurs "a" a été notée (Tableau III-1), ceci peut être expliqué par le fait que les rayons ioniques de Cu^{2+} (0,69Å) et Zn^{2+} (0,74Å) sont faiblement différents sans oublier que la reconstruction n'est que partielle.

Tableau III-1 : Valeurs des paramètres "a" et "c" des solides séchés imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400) en comparaison avec des données bibliographiques [Cavani et al., (1991)]

Échantillon	110			003			006			C moyenne
	2θ	d	a (Å)	2θ	d=c'003	c(Å)	2θ	d	c(Å)	
Zn-Al HT(400)	60,262	1,5345	3,0690	11,721	7,5440	22,632	23,552	3,7743	22,6460	22,639
1% Cu/Zn-Al HT(400)	60,171	1,5366	3,0732	11,62	7,6096	22,829	23,411	3,7968	22,7812	22,805
2% Cu/Zn-Al HT(400)	60,141	1,5373	3,0746	11,571	7,6414	22,924	23,363	3,8044	22,8265	22,875
5% Cu/Zn-Al HT(400)	60,028	1,5399	3,0799	11,367	7,7779	23,334	23,249	3,8229	22,9374	23,136
10% Cu/Zn-Al HT(400)	60,031	1,5398	3,0797	9,917	8,09122	24,274	19,864	4,4660	26,7964	25,535
Cu-Zn-Al HDL [Cavani et al]	--	--	3,073	--	7,665	--	--	--	--	--
Zn-Al HDL [Cavani et al]	--	--	3,108	--	7,625	--	--	--	--	--
CO₃²⁻ [Cavani et al]	--	--	--	--	7,65	--	--	--	--	--
OH⁻ [Cavani et al]	--	--	--	--	7,55	--	--	--	--	--
NO₃⁻ [Cavani et al]	--	--	--	--	8,79	--	--	--	--	--

Par ailleurs, l'épaulement asymétrique observé à faible angle de diffraction $2\theta = 11,6^\circ$ est probablement dû à l'hétérogénéité des anions des couches interfeuillet de l'hydrotalcite régénérée (Figure III-1). Pendant le phénomène de reconstruction de nos solides, certains anions comme nitrates ou hydroxydes provenant du précurseur de cuivre peuvent s'incorporer dans l'espace interfeuille pour substituer les groupements carbonates (présents sous forme des oxycarbonates selon les analyses IR développées et discutées dans le chapitre 2), conduisant à une augmentation de la largeur de l'espace interlamellaire et à l'apparition de l'épaulement à $2\theta = 11,6^\circ$. D'ailleurs, la valeur de "c'003" obtenue pour l'échantillon 10% Cu/Zn-Al HT(400) montre un résultat compatible avec la présence d'anion NO_3^- en interfeuille (Tableau III-1).

Pour les échantillons imprégnés, les valeurs de "d" correspondantes au plan réticulaire (003) montrent un décalage vers des valeurs plus grandes par rapport à celle de l'hydrotalcite "mère" Zn-Al HT ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} = 3$), parallèlement les angles "2θ" se déplacent vers des valeurs plus faibles (Tableau III-1). D'après ces résultats, Nous pouvons constater que l'hydrotalcite est reconstruite avec un rapport $\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+} \neq 3$. De plus, il s'agit d'une reconstruction partielle où une partie de l'échantillon reste sous forme de Zn(Al)O (phase observée en DRX). Par ailleurs, le décalage en "2θ" est plus évident pour l'échantillon 10% Cu/Zn-Al HT(400), ceci signifie que la structure hydrotalcite reconstruite pour cet échantillon est différente de celle obtenue pour le reste des solides imprégnés. En effet, pour l'échantillon 10% de Cu/Zn-Al HT(400), une troisième phase est observée de type $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ en accord avec la fiche JCPDS n° 75-1779.

Enfin, pour l'ensemble des solides imprégnés, nous pouvons déduire que les espèces de cuivre, dispersées sur le support reconstruit, se retrouvent sous différentes formes chimiques.

Au cours de l'imprégnation par une solution aqueuse de cuivre sur un oxyde Zn(Al)O résultant de la calcination d'une hydrotalcite, la reconstruction de la structure lamellaire peut être produite selon un mécanisme de dissolution et de recristallisation [Stanimirova et Kirov, (2003)], Ainsi, ce mécanisme peut impliquer un échange de cations entre les ions Zn^{2+} et Cu^{2+} selon la teneur de cuivre dans le solide, ce qui aboutit à la formation de différents types d'espèces de cuivre dispersées sur le support.

I.2.2 Étude de la surface des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Les surfaces spécifiques des solides imprégnés ont été déterminées par la méthode d'analyse BET (Tableau III-2). Afin d'étudier l'évolution, les aires spécifiques des solides Zn-Al HT et Zn-Al HT(400) ont été additionnées au tableau. En général, nous observons une diminution des aires spécifiques des échantillons imprégnés par rapport à celle obtenue pour le support calciné Zn-Al HT(400). La diminution la plus accentuée correspond à l'échantillon 10% Cu/Zn-Al HT(400). Ce phénomène de décroissement de l'aire spécifique a déjà été évoqué dans la littérature [Takehira et al., (2005), a,b]. Il peut être dû à la reconstruction d'un feuillet dense de type hydrotalcite à la surface des particules du support, ce qui obstrue la pénétration des ions Cu^{2+} dans les pores de la structure du support Zn-Al HT(400).

Tableau III-2 : Aires spécifiques du support Zn-Al et des solides séchés imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Échantillon	Aire spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
Zn-Al HT	88
Zn-Al HT (400)	167
1% Cu/Zn-Al HT(400)	38
2% Cu/Zn-Al HT(400)	51
5% Cu/Zn-Al HT(400)	30
10% Cu/Zn-Al HT(400)	9

I.2.3 Étude par Microscopie Électronique à Balayage

La Figure III-3 regroupe les clichés de microscopie électronique à balayage obtenus pour les échantillons Zn-Al HT, Zn-Al HT(400) et les solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(400). La morphologie caractéristique de la structure hydrotalcite du solide Zn-Al HT est distinguée par des particules ayant une forme de plaquettes (Figure III-3 (a)).

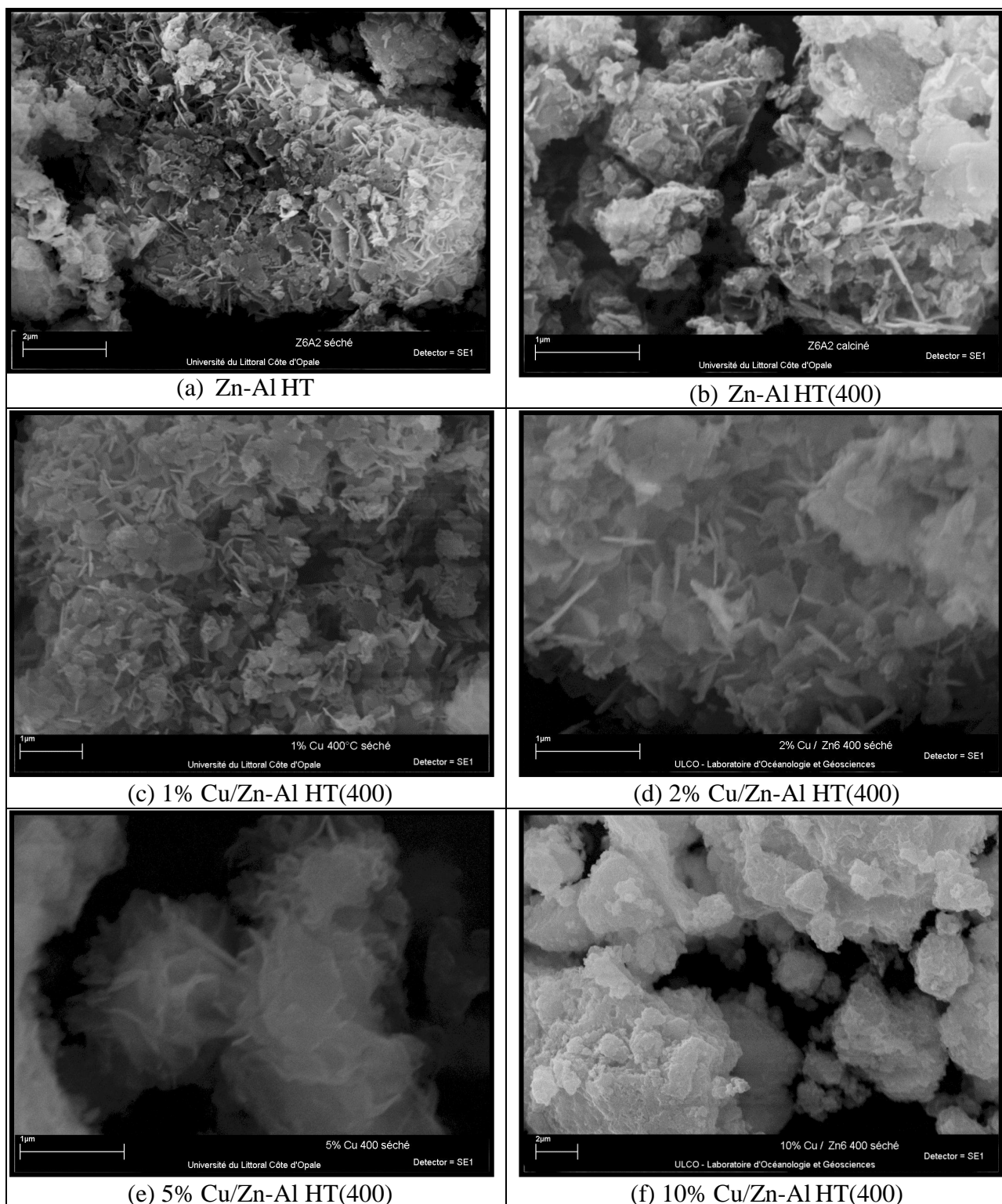


Figure III-3 : Clichés MEB des solides Zn-Al HT, Zn-Al HT(400) et des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400) [(a) Zn-Al HT, (b) Zn-Al HT(400), (c) 1% Cu/Zn-Al HT(400), (d) 2% Cu/Zn-Al HT(400), (e) 5% Cu/Zn-Al HT(400) et (f) 10% Cu/Zn-Al HT(400)]

Après calcination, le cliché MEB de Zn-Al HT(400) montre une destruction partielle de la structure lamellaire sans conserver la même morphologie du solide initial, ce qui met en relief la nature topotactique de l'étape de décomposition thermique d'une hydrotalcite (Figure III-3 (b)). Par ailleurs, nous remarquons un changement structural après imprégnation du support par

différentes teneurs en cuivre. Les clichés MEB des échantillons imprégnés révèlent la formation d'agrégats de cristaux plus ou moins développés en forme de canaux ou plaquettes ayant plusieurs dimensions. Ce changement structural peut être attribué à l'«effet mémoire» d'une hydrotalcite. Les solides imprégnés de faible teneur en cuivre, 1% Cu/Zn-Al HT(400) (Figure III-3 (c)) et 2% Cu/Zn-Al HT(400) (Figure III-3 (d)) montrent une structure lamellaire reconstruite plus importante que celle des échantillons 5% Cu/Zn-Al HT(400) (Figure III-3 (e)) et 10% Cu/Zn-Al HT(400) (Figure III-3 (f)) dont la morphologie semble plus compacte. Ces résultats sont en accord avec les analyses BET et DRX qui ont montré que la reconstruction se produit de manière différente suivant la teneur en cuivre imprégnée.

Parallèlement, une analyse détaillée de composition par MEB-EDX a été effectuée pour l'échantillon 1% Cu/Zn-Al HT(400) afin de mieux comprendre sa structure. La Figure III-4 montre deux points A et B de morphologie similaire à Zn-Al HT(400). Les pourcentages massiques et atomiques correspondants aux éléments Cu, Zn et Al mesurés en ces deux points sont regroupés dans le Tableau III-3. Les analyses EDX montrent que les compositions de deux zones identifiées sont pratiquement identiques et riches en zinc et aluminium mais pauvre en cuivre, ce qui correspond à la morphologie du support Zn-Al HT(400). Par conséquent, aucune reconstruction n'est produite dans la structure du support pour cette zone analysée de ce solide.

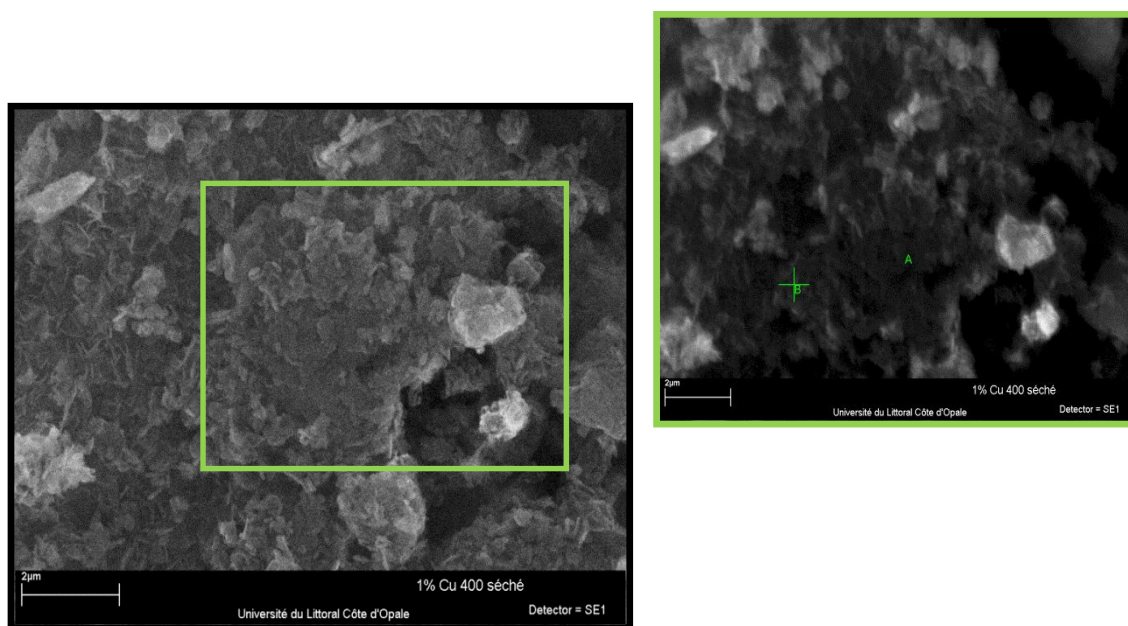


Figure III-4 : Cliché MEB de l'échantillon 1% Cu/Zn-Al HT(400)

Tableau III-3 : Analyses EDX des zones A et B correspondant à la Figure III-4 du solide 1% Cu/Zn-Al HT(400)

Éléments chimiques	Point A		Point B	
	% massique	% atomique	% massique	% atomique
Cu	2,55	2,20	3,04	2,55
Zn	83,80	70,12	81,22	66,32
Al	13,65	27,68	15,74	31,13
Total	100	100	100	100

I.2.4 Étude par spectroscopie infrarouge des solides imprégnés

Les spectres du support Zn-Al HT(400) et des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400) analysés par IR sont présentés sur la Figure III-5. Pour une meilleure illustration de l'hétérogénéité de l'espace interfeuillet d'une structure hydrotalcite, le spectre IR de Zn-Al HT est ajouté à cette Figure.

La structure de l'hydrotalcite « mère » Zn-Al HT est constituée par des feuillets de type brucite ainsi que par des hydroxydes iso-structuraux des métaux bivalents (comme β -Zn(OH)₂) avec des ions carbonates dans les couches interfeuillets. La présence des molécules d'eau est mise en évidence par les deux bandes suivantes : la première bande est large, elle est située entre 3450 et 2650 cm⁻¹ tandis que la seconde est centrée vers 1630 cm⁻¹. Ces bandes ont été largement développées dans le chapitre 2 (voir paragraphe II.1.6 page 77). Pour les solides 1% et 2% Cu/Zn-Al HT (400), le manque de la multiplicité de la bande centrée à 1359 cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'une liaison antisymétrique des ions carbonates ne peut pas confirmer l'absence totale des anions nitrates qui peuvent rester comme résidus de sels de préparation.

Pour le solide Zn-Al HT(400), le doublet formé à 788 et 697 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration des tétraèdres isolés MO₄ [Andres Verges et al., (1990)] [Busca, (2009)]. Cet échantillon est composé d'une structure largement amorphe avec une imbrication entre la structure « wurtzite » et la phase spinelle. De plus, les bandes observées entre 1390 et 1500 cm⁻¹ affirment la présence des ions carbonates fortement coordonnés aux centres métalliques sous forme d'oxycarbonates. Toutefois au cours de l'imprégnation, la mise en solution de ces espèces oxycarbonates résiduelles dans la structure du support Zn-Al HT(400) est suffisante pour reformer partiellement une structure lamellaire.

Pour les solides 1% Cu/Zn-Al HT(400) et 2% Cu/Zn-Al HT(400), la bande de vibration antisymétrique des groupements carbonates est centrée à 1362 cm⁻¹ mais elle présente clairement un épaulement à un nombre d'onde plus élevé proche de 1390 cm⁻¹ aussi détecté pour les solides 5% Cu/Zn-Al HT(400) et 10% Cu/Zn-Al HT(400). La division apparente de cette bande de vibration dégénérée des ions carbonates peut être due d'une part à une forte diminution dans la symétrie jusqu'à C_{2v} ou moins, tel que proposent Frost et al. [Frost et al., (2003)] et d'autre part à un chevauchement avec la bande caractérisant la présence des ions nitrates. Ainsi, nous pouvons assigner que l'élongation antisymétrique des nitrates peut contribuer à augmenter l'intensité de cette bande centrée vers 1390 cm⁻¹. Par ailleurs, la bande centrée à environ 878 cm⁻¹ peut être attribuée à la vibration de déformation hors plan (out of plane : oop) relative aux ions carbonates [White, (1974)].

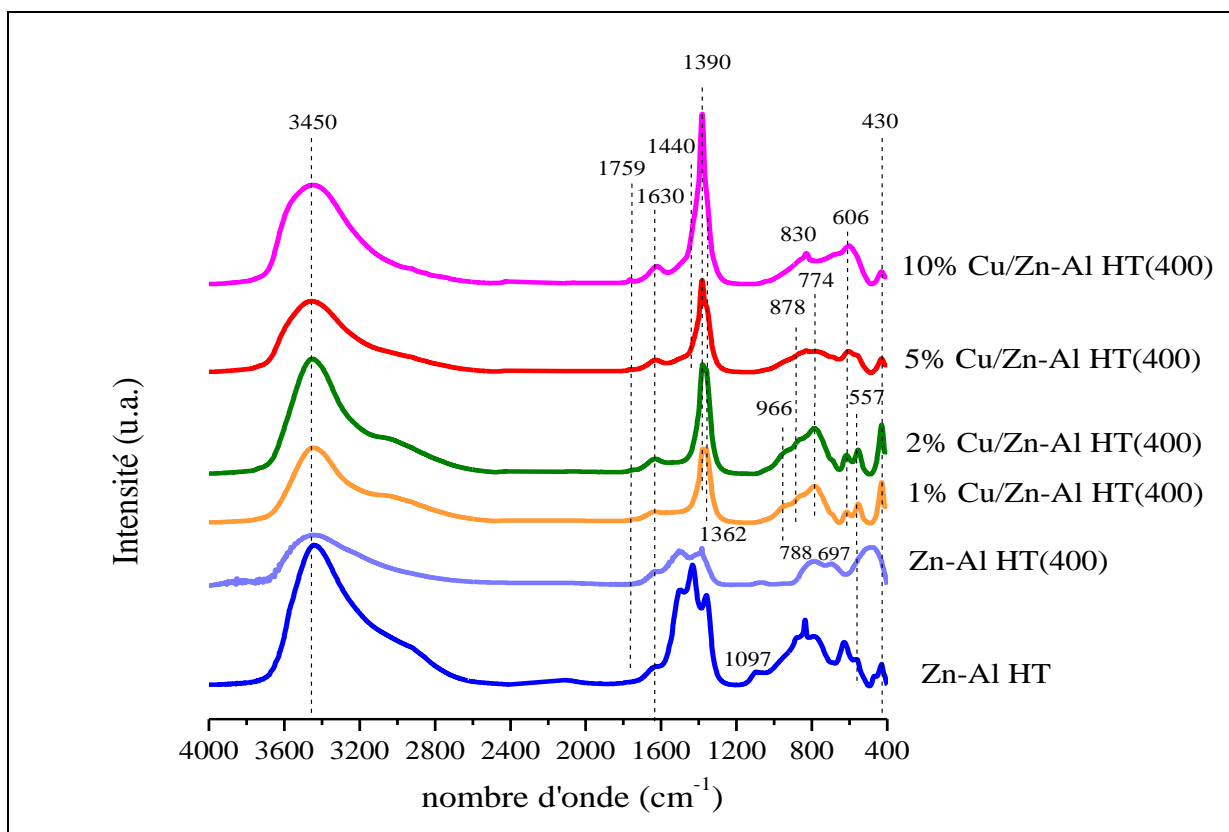


Figure III-5 : Spectres infrarouge (IR) des solides imprégnés et séchés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Une bande de vibration à 774 cm^{-1} et un épaulement à 966 cm^{-1} sont clairement visibles pour les échantillons 1% Cu/Zn-Al HT(400) et 2% Cu/Zn-Al HT(400) mais sont faiblement intenses dans le cas de 5% Cu/Zn-Al HT(400). Ces bandes peuvent être associées aux composantes transversales et longitudinales de déformation E_u des groupements OH (Al-OH) [Pascale et al., (2004)]. De plus, le doublet dont les nombres d'onde se situent à 557 et 430 cm^{-1} correspond aux liaisons vibrationnelles métal-oxygène. Pour l'ensemble des solides imprégnés, la bande centrée à 430 cm^{-1} est un chevauchement de vibration qui peut être attribué aux liaisons Al-O, Zn-OH (présente dans l'hydrotalcite "mère" et confirmée par DRX) et à des translations $[\text{AlO}_6]^{3-}$ [Turco et al., (2004)].

L'étude par analyse IR a montré que la reconstruction d'une structure hydrotalcite ne s'accomplit pas de la même manière pour tous les solides. Elle dépend de la teneur de cuivre imprégnée sur le support Zn-Al qui peut générer différents types d'espèces de cuivre. D'autre part, les groupements oxycarbonates ont pu servir comme des anions pour la reconstruction de l'espace interfoliaire.

I.2.5 Étude de la décomposition thermique des solides imprégnés

La Figure III-6 présente les courbes ATD du solide Zn-Al HT et des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400). Les résultats obtenus pour l'ensemble de nos échantillons révèlent la présence de trois pics endothermiques.

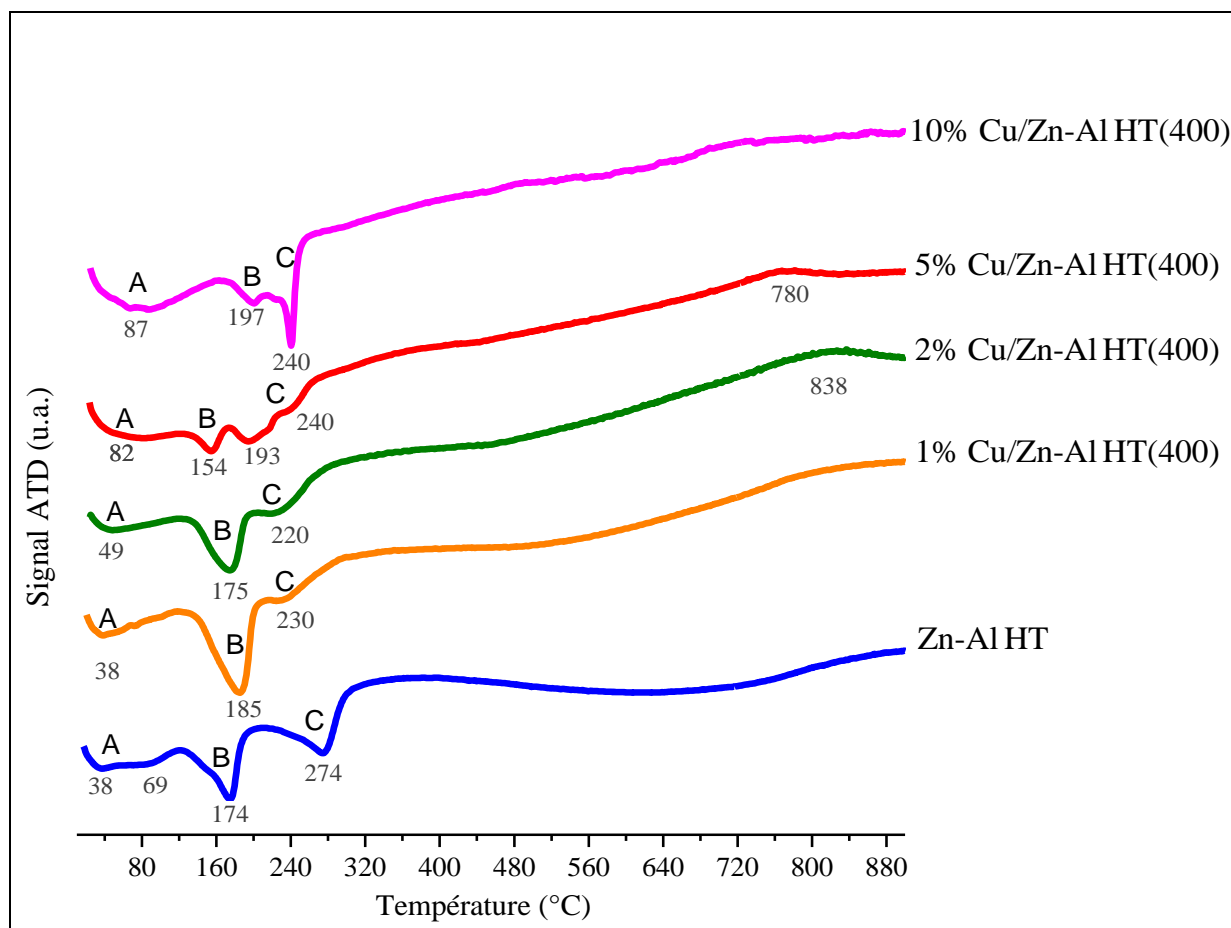


Figure III-6 : Évolution du Signal ATD des solides imprégnés et séchés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Pour un traitement thermique à basse température, un pic endothermique noté "A" observé entre les températures 30° et 100°C. Ce phénomène résulte de **l'élimination de l'eau physisorbée** et cette attribution est valable pour l'ensemble des solides.

L'augmentation de la température de traitement provoque **l'élimination des molécules d'eau en interfeuille**, celle-ci est associée au pic endothermique « B » observé entre 154° et 197°C pour l'ensemble des solides.

Par contre, suivant les solides imprégnés, le pic endothermique « C » observé entre 220° et 240°C, se décale par rapport à celui obtenu pour l'hydrotalcite « mère » Zn-Al HT. Pour les échantillons imprégnés, ce pic peut correspondre à la **décarbonatation et à la déshydroxylation** de la structure hydrotalcite reconstruite à partir de Zn(Al)O. Ces deux phénomènes sont difficiles à être séparés par la technique ATD à cause de leurs températures voisines, mais ils sont particulièrement visibles pour les échantillons 5% et 10% Cu/Zn-Al HT(400). De plus, on remarque que plus le pourcentage de cuivre imprégné augmente (5% et 10% Cu/Zn-Al HT(400)), plus le pic « C » se déplace vers les hautes températures. Ce résultat suppose que la structure hydrotalcite reconstruite pour ces deux derniers solides est plus stable et/ou bien que sa nature diffère de celle des autres solides (1% et 2% Cu/Zn-Al HT(400)).

La substitution des ions carbonates par des hydroxydes (HO⁻) ou des nitrates NO₃⁻ affaiblit les interactions entre les feuillets de type brucite et l'espace interfoliaire. Par

conséquent, la destruction thermique d'une telle hydrotalcite se produit à plus basses températures. De même, l'insertion de cuivre dans les feuillets provoque l'effondrement de la structure hydrotalcite à plus basses températures. Ces deux hypothèses peuvent être plausibles pour expliquer l'obtention du pic "C" à différentes températures suivant les solides. D'autre part, ces analyses sont en accord avec les résultats de DRX qui ont mis en relief l'hétérogénéité de la reconstruction de la phase hydrotalcite par l'épaulement et le décalage observés à $2\theta \sim 11,6^\circ$ (paragraphe I.2.1).

Les valeurs de la perte de masse obtenues lors de l'analyse thermogravimétrique pour les solides imprégnés sont reportées dans le Tableau III-4. Les interprétations de ces résultats confortent le phénomène de reconstruction décrit ci-dessus. En effet, le Tableau III-4 reprend les pertes de masse théoriques liées à la décomposition du précurseur de cuivre $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en oxyde de cuivre CuO. Les résultats montrent que les pertes de masse expérimentales obtenues sont nettement supérieures aux valeurs attendues théoriquement. Cette différence entre les résultats théoriques et expérimentaux peut s'expliquer par le fait que le cuivre ne se trouve plus sous la forme de sel mais peut se trouver sous une autre forme lors du phénomène de reconstruction de la structure lamellaire. En effet, les pertes de masse observées jusqu'à la température de 200°C peuvent correspondre à la fois à la perte d'eau physisorbée (100°C), à l'eau en interfeuille et au départ des nitrates issus du précurseur de cuivre (des études précédentes au laboratoire ont montré qu'un tel sel imprégné sur un support inerte se décomposait aux alentours de 180°C). Cela conduit à des pertes de masse supérieures à celle attendues pour la décomposition de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en CuO.

Tableau III-4: Pertes de masses obtenues par analyse TG des échantillons x% Cu/Zn-Al HT(400)

Échantillon	Perte de masse jusqu'à 200°C (%)	Perte de masse expérimentale totale (%)	Perte de masse théorique totale (%)
1% Cu/Zn-Al HT(400)	12,49	25,42	1,70
2% Cu/Zn-Al HT(400)	12,27	26,19	3,34
5% Cu/Zn-Al HT(400)	12,66	29,12	7,89
10% Cu/Zn-Al HT(400)	10,17	31,99	14,46

De plus, lors de l'étape de reconstruction, une partie des nitrates ne se trouve alors plus forcément "liée" au cuivre mais peut se retrouver en interfeuille ou adsorbée à la surface de l'oxyde. Ainsi, la dégradation thermique de ces nitrates ne se fait plus à basse température mais se produit en même temps que la destruction de la structure hydrotalcite c'est-à-dire vers 227°C - 270°C d'où les pertes de masses importantes observées et comprises entre 25 et 32% suivant l'échantillon. D'ailleurs les analyses DRX ont montré, surtout pour le solide 10% Cu/Zn-Al HT(400), la possibilité d'avoir des ions nitrates en interfeuille (voir Tableau III-1).

Dans le but de suivre les détails de l'effondrement et de réarrangement de la structure hydrotalcite, une étude infrarouge operando lors de la calcination de ces échantillons a été effectuée.

I.2.6 Analyse IR in situ des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Dans cette étude, les mesures ont été effectuées suivant les conditions décrites dans l'annexe 1 (page 252). Les spectres d'absorption des catalyseurs imprégnés sont présentés sur la Figure III-7. Pour l'ensemble des solides, il est observé que le premier changement au niveau des spectres IR a eu lieu en chauffant l'échantillon de la température ambiante à environ 160°C. Ce changement correspond à une diminution de l'intensité des bandes situées entre 3504-3587 cm^{-1} et 1630-1650 cm^{-1} caractérisant le départ des molécules d'eau en interfeuillet et/ou bien physisorbée sur le solide. Dans cet intervalle de température, l'intensité de la bande centrée à 1747-1752 cm^{-1} décroît jusqu'à disparaître entre 240°- 300°C. Cette bande peut être attribuée aux molécules d'eau en interaction avec des ions carbonates en interfeuillets [Pérez-Ramirez et al., (2001)]. Certains auteurs assurent que cette bande correspond à des molécules d'eau fortement reliées à un cation non incorporé dans la structure hydrotalcite [Klopproge et Frost, (1999)]. Cette dernière hypothèse est probable pour le solide 10% Cu/Zn-Al HT(400) dont le cliché DRX avait montré la présence de la phase $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$. Toutefois, l'intensité de l'épaule observé à 2891-2927 cm^{-1} , caractéristique de l'eau en interfeuillet, diminue pour disparaître vers 240°-300°C. Cet épaulement est moins flagrant pour le 10% Cu/Zn-Al HT(400).

Par ailleurs, la décarbonatation de la structure hydrotalcite en fonction de la température de traitement thermique ne présente pas le même comportement pour tous les échantillons imprégnés (Figure III-7). Pour les solides 1%, 2% et 5% Cu/Zn-Al HT(400), la bande de vibration, centrée à 1408, 1400 et 1401 cm^{-1} , respectivement, correspond à la présence des espèces carbonates dans une symétrie planaire (D_{3h}) [Pérez-Ramirez et al., (2001)]. En revanche, pour l'échantillon 10% Cu/Zn-Al HT(400), l'observation de ces dernières espèces avec une bande centrée à 1442 cm^{-1} indique la présence d'une fraction des carbonates dans un environnement de symétrie différente à celle observée pour les autres solides. Ainsi, l'élimination des molécules d'eau en interfeuillets induit le réarrangement des carbonates dans l'espace interfeuillet. Ceci est mis en évidence par la division de la bande caractérisant les carbonates en deux autres bandes, la première est centrée à 1355-1360 cm^{-1} et la deuxième à 1498-1560 cm^{-1} . En outre, la bande située à 1355-1360 cm^{-1} caractérise la vibration de la liaison C-O des espèces carbonates en interaction avec les groupements OH. Elle persiste jusqu'à 250°C avant de rendre la place à une autre bande située vers 1300-1310 cm^{-1} . Cette dernière bande est plus intense pour les solides 5% et 10% Cu/Zn-Al HT(400). Ainsi, elle reste visible jusqu'à 450°C. D'après ce résultat, nous pouvons supposer qu'il y a plus d'espèces carbonates restantes à haute température dans ces deux derniers échantillons et qu'elles sont fermement liées à des cations métalliques de la structure hydrotalcite reconstituée. Cette hypothèse est confirmée par les analyses thermiques qui révèlent une stabilité plus élevée pour ces deux solides (paragraphe I.2.5).

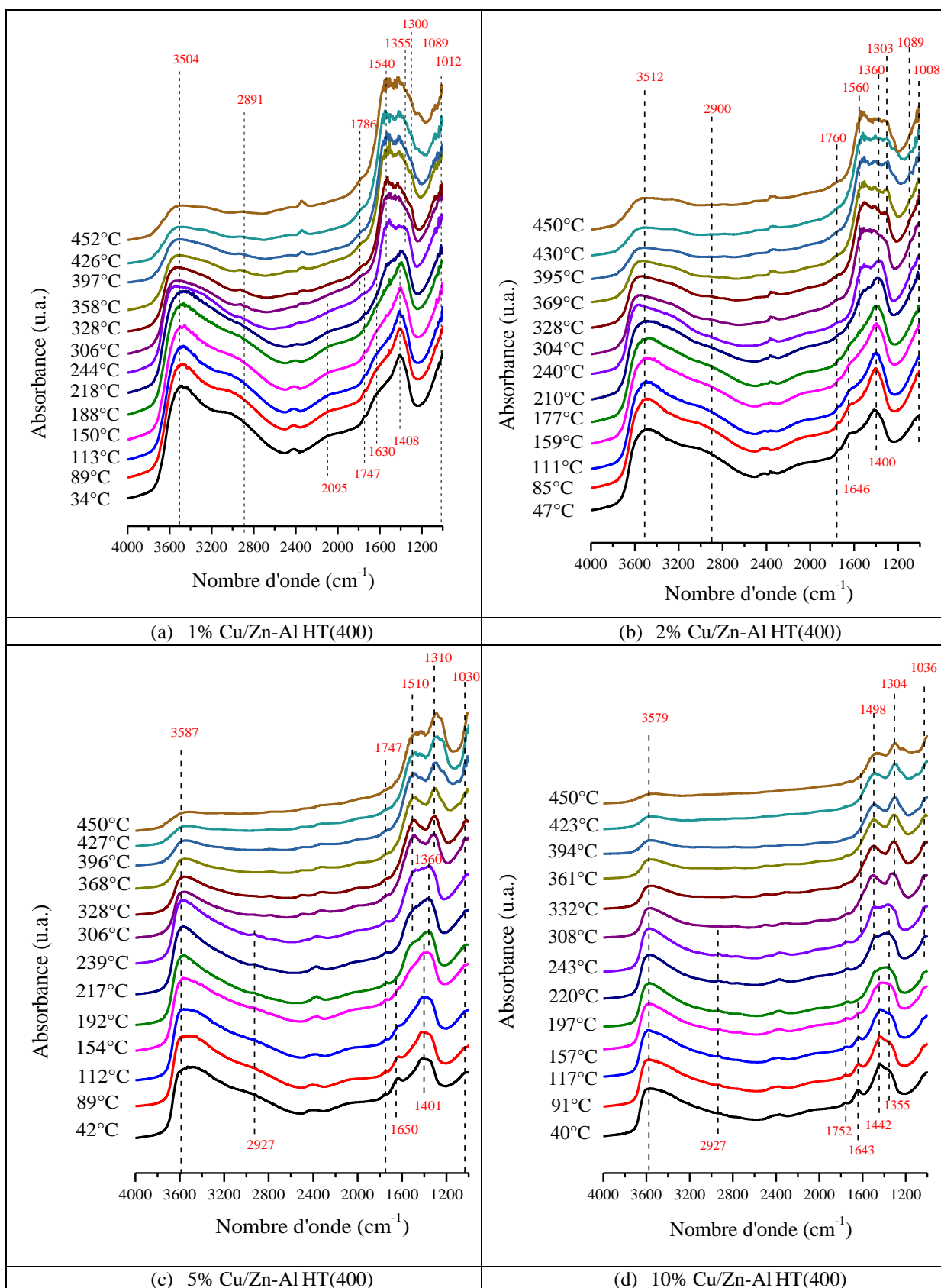


Figure III-7 : Suivi par IR operando de la calcination sous air des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400) [(a) 1% Cu/Zn-Al HT(400), (b) 2% Cu/Zn-Al HT(400), (c) 5% Cu/Zn-Al HT(400) et (d) 10% Cu/Zn-Al HT(400)]

D'autre part, la bande observée à $1498\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ peut être attribuée à la vibration de la liaison C=O des carbonates.

La bande présente vers 1030 cm^{-1} pour les solides 5% et 10% Cu/Zn-Al HT(400) peut être attribuée à la liaison antisymétrique ν_1 des carbonates. L'activation de cette bande peut résulter d'une diminution de la symétrie des espèces carbonates. Cette diminution est mise en évidence par la division de la bande centrée à $1400\text{--}1442\text{ cm}^{-1}$ en deux autres bandes [Pérez-Ramirez et al., (2001)]. Pour les échantillons 1% et 2% Cu/Zn-Al HT(400), la bande observée à 1012 et 1008 cm^{-1} , respectivement, correspond à la liaison Al-OH [Gennequin, (2008)].

En résumé, les résultats de l'infrarouge in situ rejoignent les analyses thermiques en montrant que la déshydroxylation et la décarbonatation se produisent entre 200° et 450°C suivant l'échantillon. De plus, ces observations ont confirmé que les espèces carbonates présentes dans le solide 10% Cu/Zn-Al HT(400) sont de nature différente de celles présentes dans les autres solides.

I.2.7 Étude par spectroscopie UV-visible des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Les échantillons x% Cu/Zn-Al HT(400) ont été analysés par la spectroscopie UV-visible en réflexion diffuse dans le domaine $200\text{--}800\text{ nm}$. Les spectres d'absorption correspondants sont présentés sur la Figure III-8.

Pour l'ensemble des solides, nous remarquons une bande d'absorption à 215 nm et une autre à 250 nm . Ces bandes sont liées au transfert de charge entre O^{2-} et Cu^{2+} . De plus, les bandes situées à 300 et 450 nm peuvent être attribuées à des transitions de type transfert de charge : $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ isolés dans un environnement octaédrique [Velu et al., (2000)].

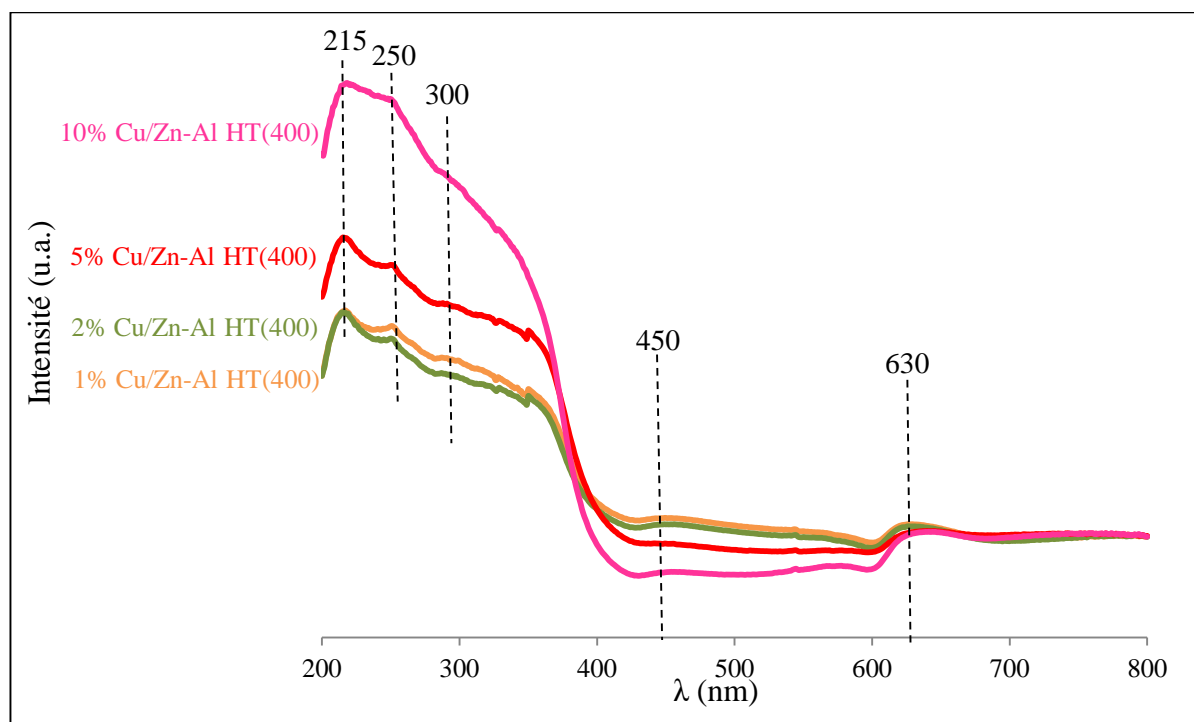


Figure III-8 : Spectres UV-visible des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Une bande d'absorption est observée à 630 nm comme le montre la Figure III-8. Selon certaines études, cette bande située dans la zone spectrale de 620 et 660 nm peut être attribuée à une transition électronique d-d dans l'ion Cu^{2+} en structure octaédrique entouré par l'oxygène [Komova et al., (2000)] [Indovina et al., (2002)] [Marion et al., (1990)]. Ce résultat peut confirmer le phénomène de reconstruction d'une structure lamellaire dans lequel le cuivre se place dans les feuillets brucite de symétrie octaédrique. Par contre, la présence des espèces ZnO n'a pas été détectée puisque sa bande caractéristique autour de 400 nm n'a pas été observée.

I.2.8 Étude par RPE des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Les spectres RPE des solides imprégnés et séchés, enregistrés à -196°C , sont représentés sur la Figure III-9. Tous les spectres des échantillons x% Cu/Zn-Al HT(400) montrent une superposition de deux signaux caractéristiques d'espèces cuivriques. Le premier signal est large et isotrope avec $g_{\text{iso}} = 2,15$, correspondant aux agrégats d'ions Cu^{2+} . Le second avec $g_{\text{iso}} = 2,14$ est de symétrie axiale dont les paramètres $g_{//}$, g_{\perp} et $A_{//}$ sont présentés sur le Tableau III-5. Ce dernier signal est caractéristique de la structure hyperfine et désigne les ions Cu^{2+} isolés. Or, les deux signaux sont centrés sur le même $g_{\text{iso}} = 2,14$, ceci signifie que les ions Cu^{2+} correspondants se trouvent dans le même environnement (pyramide à base carré). Autrement dit, les ions Cu^{2+} agrégés (clusters) du signal isotrope peuvent provenir de ceux du signal hyperfin (isolés) puisqu'il est probable d'avoir un équilibre entre les deux formes.

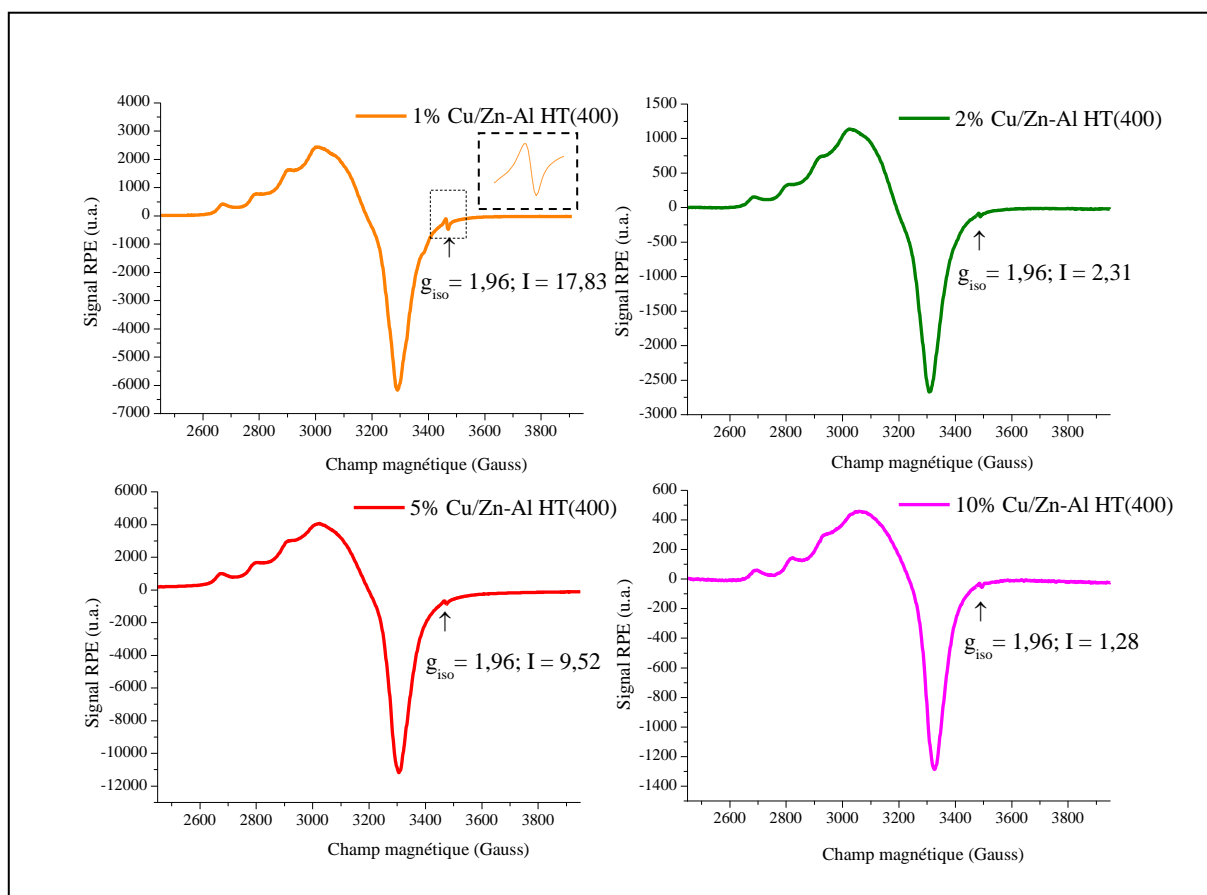


Figure III-9 : Spectres RPE des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400) enregistrés à -196°C

L'intensité des signaux mesurée pour l'ensemble des échantillons, à l'exception de 5% Cu/Zn-Al HT(400), montre des valeurs décroissantes avec l'augmentation de la teneur en cuivre. Cette observation est due à une diminution du nombre d'espèces Cu^{2+} isolées reliée à la formation d'agglomérats (grosses particules). Par conséquent, plus l'interaction dipolaire entre les particules est forte, plus la partie qui échappe à la détection par RPE est importante. Notons que pour le solide 10% Cu/Zn-Al HT(400), la structure hyperfine est mieux résolue.

Tableau III-5 : Paramètres RPE des composantes parallèles et perpendiculaires des solides séchés x% Cu/Zn-Al HT(400)

Echantillon	$g_{//}$	$A_{//}$	g_{\perp}	Intensité (I/m_{cata})	Symétrie
1% Cu/Zn-Al HT(400)	2,391	117	2,06	406	pyramide à base carré
2% Cu/Zn-Al HT(400)	2,388	117	2,06	163	pyramide à base carré
5% Cu/Zn-Al HT(400)	2,387	117	2,06	660	pyramide à base carré
10% Cu/Zn-Al HT(400)	2,379	117	2,06	83	pyramide à base carré

La Figure III-9 montre la présence d'un petit signal symétrique dont $g_{\text{iso}} = 1,96$. Ce signal, déjà observé pour le solide calciné Zn-Al HT(T) (avec $T = 400^{\circ}$, 500° et 600°C) (voir paragraphe II.2.7 du chapitre 2, page 104), peut être relié à la présence d'oxyde de zinc. Afin de confirmer cette hypothèse, un suivi par résonance paramagnétique électronique du traitement thermique sous air du solide Zn-Al HT de la température ambiante vers 600°C (avec un intervalle de température égal à 50°C) a été réalisé. L'apparition de ce signal s'opère à partir de 400°C . Or, les résultats de diffraction de Rayons X ont mis en évidence la formation des cristallites ZnO à cette température ainsi qu'à 500° et 600°C (voir Figure II-27 (a) du chapitre 2, page 104).

Il est bien connu que la plupart des composés semi-conducteurs des groupes II-VI cristallisent dans la structure wurtzite, soit blende cubique ou hexagonale. Dans de telles structures, chaque anion est entouré par quatre cations aux sommets d'un tétraèdre, et vice versa. Cette coordination tétraédrique est typique de la liaison covalente avec l'hybridation sp^3 , mais ces matériaux ont aussi un caractère substantiellement ionique. L'oxyde de zinc (ZnO) est un composé semi-conducteur des groupes II-VI et possède les structures cristallines de sel gemme (B1), de zinc blende cubique (B3) et wurtzite hexagonale (B4) [Ozgur et al., (2005)]. Ces structures sont représentées schématiquement sur la Figure III-10.

Cependant, la structure cristalline wurtzite est thermodynamiquement stable à température ambiante par rapport au sel de roche et au zinc blende. La phase de sel gemme devient disponible à des pressions relativement élevées, par exemple au-dessus de 9,7 GP [Ozgur et al., (2005)] [Recio et al., (1998)]. La structure blende de ZnO est stable seulement pour la croissance sur des substrats de structure cubique [Elizabeth Pugel, (2008)] [Ashrafi et Jagadish, (2007)]. Tandis que la structure wurtzite de ZnO a une maille élémentaire hexagonale de groupe d'espace C_{3v} ou $P6_3mc$ et des paramètres de maille $a = b = 0,32495\text{ nm}$ et $c = 0,52069\text{ nm}$. Cette structure peut être simplement décrite comme un certain nombre de plans en alternance avec des ions O^{2-} et Zn^{2+} qui se trouvent en coordination tétraédrique, empilés alternativement le long de l'axe c . Chaque O^{2-} est entouré par quatre Zn^{2+} , au sommet d'un tétraèdre, et vice versa.

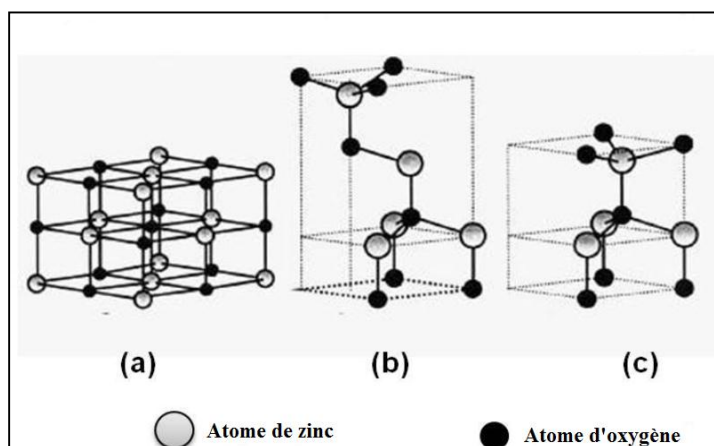


Figure III-10 : Représentation schématique de la structure cristalline de ZnO: (a) Sel gemme (B1), (b) Zinc blende cubique et (c) Wurtzite hexagonal [Ozgur et al., (2005)]

Le thème des défauts de ZnO natifs est un domaine de recherche de plus en plus débattue lors de la dernière décennie car il est difficile de déterminer l'espèce dominante des défauts qui affectent le transport des électrons dans le ZnO, notamment pour les mécanismes de photoconductivité. Ces défauts intrinsèques ou natifs sont des imperfections dans le réseau cristallin et ne concernent que les éléments constitutifs. Ainsi, il est assez difficile de proposer un modèle physique unique, soit théorique ou semi-empirique pour la structure de défauts de cet oxyde. Plusieurs études ont utilisé la résonance paramagnétique électronique (RPE) comme une technique puissante capable de caractériser les propriétés magnétiques de centres des défauts intrinsèques de ZnO à l'échelle atomique. Ceux-ci peuvent inclure [Janotti et Van de Walle, (2009)] [Oba et al., (2011)] :

- Les lacunes ou sites vacants (atomes manquants sur des positions régulières du réseau) comme lacune de zinc (V_{Zn}), lacune d'oxygène (V_O)
- Les interstitiels (atomes supplémentaires occupant des interstices dans le réseau) comme le zinc interstitiel (Zn_i), l'oxygène interstitiel (O_i)
- Les anti sites (un atome de Zn occupant un site dans le sous-réseau O ou vice versa).

Du point de vue RPE, ces centres peuvent être distingués comme suivant [Kaftelen et al., (2012)]:

- **Zn_i** est un site interstitiel possédant une configuration électronique qui se termine par $4s^2$, ceci signifie qu'il est diamagnétique. Par conséquent, il est impossible de détecter les centres de défaut Zn_i par RPE. Des effets extérieurs (thermique, lumineux) sont requis pour prendre un électron de ZnO ($Zn_i^+ + e^-$). Cet état paramagnétique généré peut être détecté par RPE seulement quand les fonctions d'onde électroniques de différents centres de Zn_i^+ ne se chevauchent pas.
- **L'oxygène interstitiel (O_i)** possède des configurations électroniques qui peuvent se terminer par $2p^4$, $2p^5$ et $2p^6$ conduisant à O_i , O_i^- et O_i^{2-} , respectivement. L'état O_i^{2-} est diamagnétique et non observable en RPE (Figure III-11). L'état O_i assume une multiplicité

de triplet. L'état O_i^- est un centre paramagnétique détecté facilement par RPE. D'autre part, l'interaction de ce centre avec un autre diamagnétique doit être prise en compte.

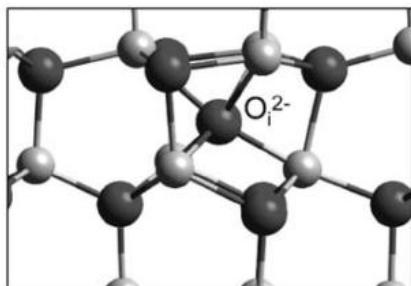


Figure III-11 : Géométrie locale atomique de la configuration d'oxygène interstitiel dans un site octaédrique [Janotti et Van de Walle, (2006)]

- Il existe trois états possibles pour V_o . Le V_o diamagnétique qui ne piège aucun électron et peut être désigné par V_o^{2+} . Ce dernier dispose quatre ions Zn^{2+} dans son voisinage, et il ne reste aucun électron non apparié de sorte qu'il est considéré diamagnétique. La lacune d'oxygène occupée par un électron est désignée V_o^+ . Cette lacune résulte de la réduction par un électron de la bande de conduction, pour cela il est chargé positivement. Ainsi, ce centre peut être attribué à un centre F. Par ailleurs, les centres vacants désignés par V_o sont neutres et captent deux électrons (Figure III-12). Ce dernier est diamagnétique si les spins de deux électrons captés se compensent en quelque sorte. Sinon, l'existence d'un état triplet peut être observée en RPE avec des bandes larges.

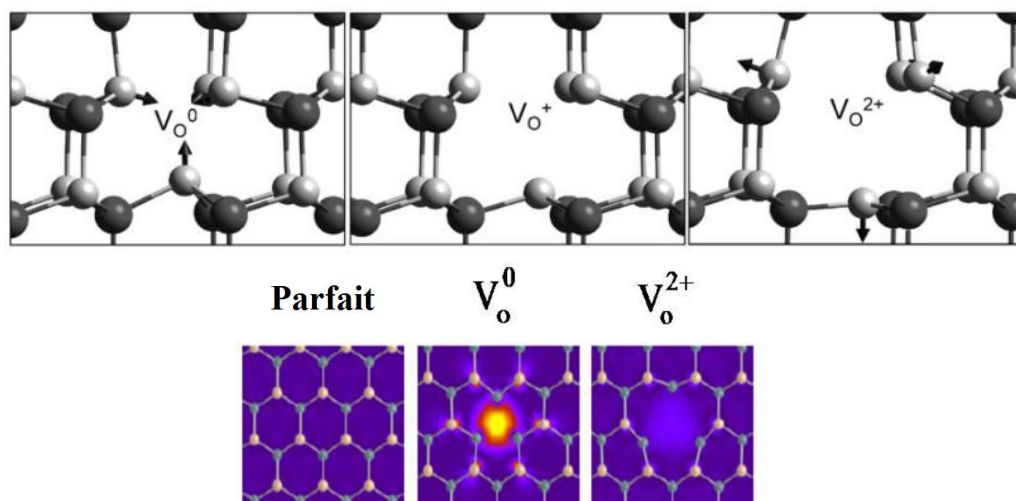


Figure III-12 : Géométrie locale atomique des lacunes d'oxygène V_o , V_o^+ , V_o^{2+} (les flèches indiquent les directions de relaxation des quatre atomes de zinc entourant le site vacant correspondant) [Janotti et Van de Walle, (2006)] [Oba et al., (2011)]

Ces défauts peuvent jouer un rôle important dans l'altération des propriétés électriques et optiques des semi-conducteurs, affectant le dopage, la durée de vie des porteurs minoritaires et l'efficacité de luminescence, et sont directement impliqués dans les mécanismes de diffusion liés à la dégradation de la croissance du matériau dans les dispositifs potentiels.

Ainsi, il est important de comprendre le comportement des défauts ponctuels dans ZnO afin d'envisager des applications réussies de dispositifs semi-conducteurs. En général, le défaut natif est lié à la compensation du dopant accepteur ou donneur, à savoir les défauts donneurs vont se former plus facilement dans un matériau de type p alors que les défauts accepteurs sont plus facilement générés dans un matériau de type n. Les lacunes d'oxygène, le Zn interstitiel et le Zn anti-site associées à une carence en oxygène ou un excès de Zn sont considérées comme des défauts de type donneur, alors que les lacunes de Zn, l'oxygène interstitiel, et l'oxygène anti-site sont des défauts de type accepteur associés à une déficience de zinc ou un excès d'oxygène [Oba et al., (2011)].

L'inspection de la Figure III-9 a révélé la présence d'un signal à $g = 1,96$. Pourtant, l'attribution de ce signal a été discutée d'une façon controversée, il peut être dû à des donneurs superficiels et peu profonds, à des sites vacants d'oxygène ionisés et/ou de zinc ou bien à des sites interstitiels d'oxygène et de zinc. En se basant sur la corrélation entre la technique RPE et d'autres optiques (photoluminescence), Erdem et al. ont confirmé que ce signal résulte des lacunes de zinc chargées négativement qui se comportent comme des sites accepteurs superficiels [Erdem, (2014)].

I.3 Étude de l'effet de calcination du support Zn-Al HT sur le phénomène de reconstruction

Afin d'étudier l'influence de la température de traitement thermique sur le processus de reconstruction de la structure lamellaire à partir de l'oxyde ZnO, le solide Zn-Al HT a été calciné à 500° et 600°C. Les supports obtenus ont été imprégnés par une solution de nitrate de cuivre suivant le même protocole expérimental décrit dans le paragraphe I.2. La même démarche de caractérisation adoptée pour les échantillons x% Cu-Zn-Al HT(400) a été appliquée sur l'ensemble des nouveaux solides synthétisés : x% Cu-Zn-Al HT(500) et x% Cu-Zn-Al HT(600).

I.3.1 Étude par Diffraction de Rayons X des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)

Les solides imprégnés et séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600) ont été soumis à la Diffraction des Rayons X (DRX) et les clichés obtenus sont regroupés dans la figure III-13. Afin de comparer, le diffractogramme de l'échantillon Zn-Al HT a été ajouté sur la Figure. Les résultats DRX mettent en évidence les principales phases à savoir : ZnO, hydrotalcite (HT), $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ (gerhardite) qui ont été décrites dans le paragraphe I.2.1 (page 171).

Nous constatons que le phénomène de reconstruction de la phase hydrotalcite s'opère quel que soit la teneur de cuivre imprégnée et la température de traitement du support Zn-Al HT.

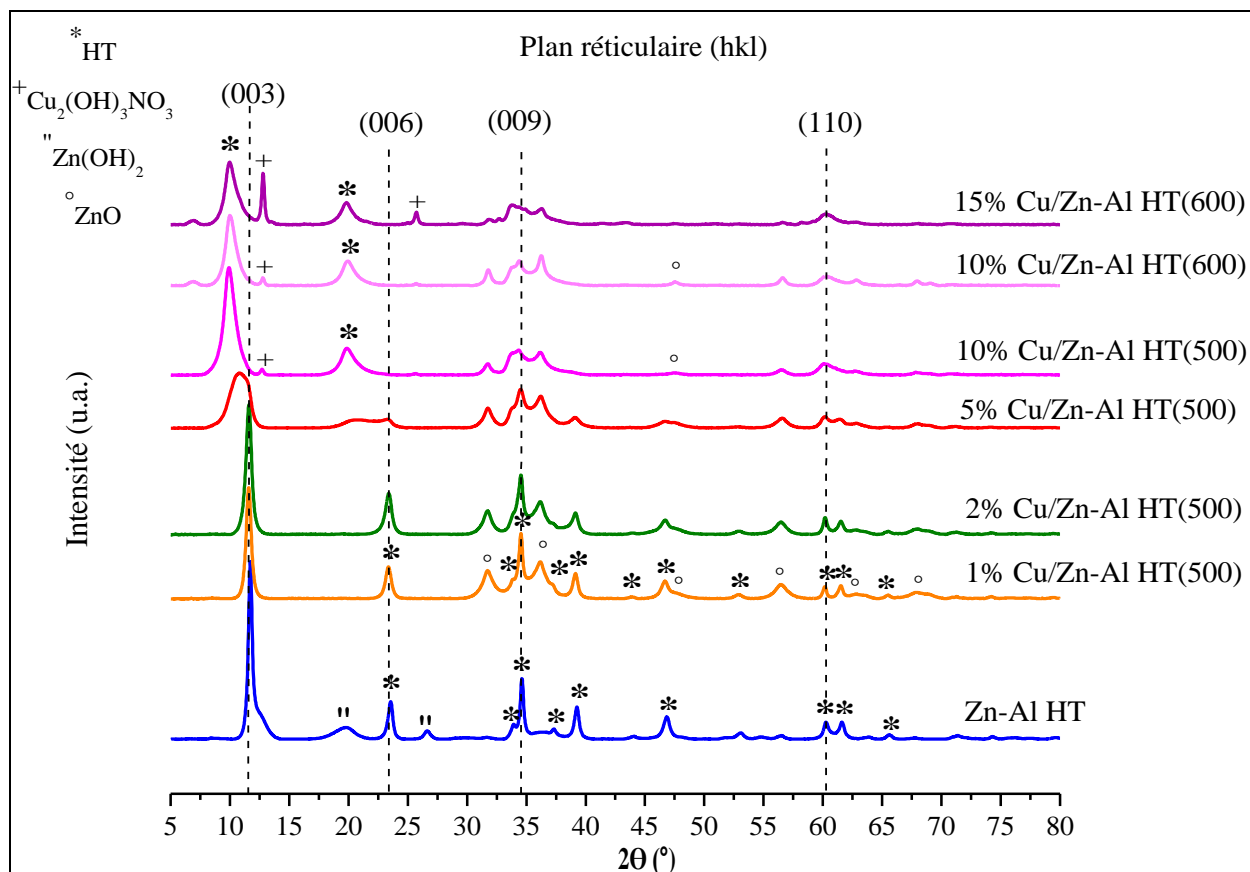


Figure III-13 : Diffractogrammes des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)

La comparaison entre les diffractogrammes RX de l'hydrotalcite « mère » et des solides imprégnés révèle d'une part un déplacement en 2θ de la raie de diffraction du plan réticulaire (003) vers des valeurs plus faibles et d'autre part un épaulement pour les échantillons à forte teneur en cuivre (5-15%). Comme cela a déjà été mentionné précédemment, cette raie permet d'obtenir des informations sur l'espace interfeuillet. Le Tableau III-6 reporte les valeurs de 2θ et de « d » pour les solides étudiés. Un décalage de d_{003} vers des valeurs plus élevées lorsque x augmente est observé. L'interprétation de ce décalage est similaire avec celle donnée pour les solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(400). Ainsi, la structure lamellaire régénérée à partir de l'oxyde ZnO est différente de la structure initiale. L'espace interlamellaire est hétérogène avec la substitution possible des carbonates par d'autres anions comme OH^- et NO_3^- . D'ailleurs, pour les échantillons à forte teneur en cuivre (10 et 15%), la présence des nitrates en interfeuillet est tout à fait compatible avec les valeurs observées.

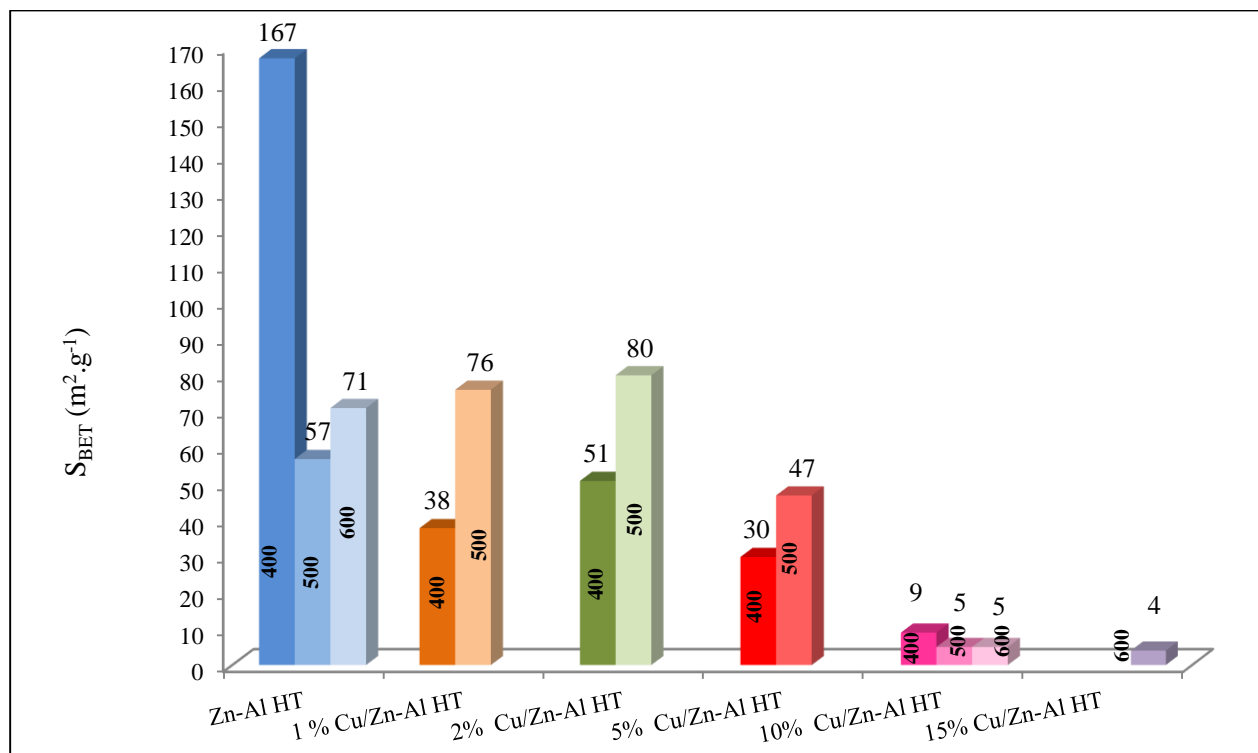
D'autre part, une légère différence a été observée concernant le paramètre « a » représentant la distance cation-cation des feuillet brucite reconstruits (Tableau III-6). Les rayons de Cu^{2+} et de Zn^{2+} étant similaires, la substitution de l'un par l'autre lors de la reconstruction n'entraîne pas de variation notable de ce paramètre.

Tableau III-6 : Valeurs des paramètres "a" et "c" des solides séchés imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600) en comparaison avec des données bibliographiques [Cavani et al., (1991)]

Échantillon	110			003			006			C moyenne
	2 θ	d	a (Å)	2 θ	d=c' 003	c(Å)	2 θ	d	c(Å)	
Zn-Al HT	60,262	1,5345	3,0690	11,721	7,5440	22,632	23,552	3,7743	22,6460	22,639
1% Cu/Zn-Al HT(500)	60,171	1,5366	3,0733	11,584	7,6329	22,899	22,369	3,8036	22,8215	22,860
2% Cu/Zn-Al HT(500)	60,19	1,5362	3,0724	11,599	7,6231	22,869	22,393	3,7997	22,7983	22,834
5% Cu/Zn-Al HT(500)	60,186	1,5363	3,0726	10,844	8,1524	24,457	23,330	3,8098	22,8589	23,658
10% Cu/Zn-Al HT(500)	60,171	1,5366	3,0733	9,939	8,8926	26,678	19,857	4,4667	26,8061	26,742
10% Cu/Zn-Al HT(600)	60,281	1,5341	3,0682	10,034	8,8087	26,426	19,947	4,4475	26,6852	26,566
15% Cu/Zn-Al HT(600)	60,281	1,5341	3,0682	9,956	8,8771	26,631	19,827	4,4744	26,8464	26,739
CO₃²⁻ [Cavani et al]	--	--	--	--	7,65	--	--	--	--	--
OH⁻ [Cavani et al]	--	--	--	--	7,55	--	--	--	--	--
NO₃⁻ [Cavani et al]	--	--	--	--	8,79	--	--	--	--	--

I.3.2 Étude de la surface spécifique des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)

L'évolution des aires spécifiques des solides imprégnés est reprise dans la Figure III-14. De manière générale, l'étape de reconstruction entraîne la formation d'un feuillet dense de type hydrocalcite à la surface des particules de l'oxyde ZnO. Cela engendre de ce fait une modification structurale de la porosité et donc une évolution de l'aire spécifique. Par ailleurs, pour les fortes teneurs en cuivre (10 et 15%) et quel que soit la température de calcination du support, la solution de nitrate de cuivre pénètre dans les pores de l'oxyde ZnO entraînant une diminution significative de l'aire spécifique.

**Figure III-14 : Évolution de l'aire spécifique du solide Zn-Al HT(T) et des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(T)**

I.3.3 Étude par microscopie électronique à balayage (MEB) des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)

Afin d'avoir une vue texturale des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600), une analyse MEB a été effectuée et les clichés enregistrés sont rassemblés dans la Figure III-15. Pour les solides x% Cu/Zn-Al HT(400), nous avons visualisé après imprégnation une structure en feuillets désordonnés formant des canaux irréguliers dont la charpente évolue en fonction de la teneur en cuivre. Ces résultats se sont reproduits pour les x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600) confirmant ainsi l'effet mémoire des supports Zn-Al calcinés à 500° et 600°C.

Comme le phénomène de reconstruction n'a pas pu être identifié dans le cas de l'échantillon 1% Cu/Zn-Al HT(400), une analyse élémentaire par MEB-EDX a été appliquée sur trois zones de morphologie différente du solide 10 % de Cu/Zn-Al HT(500). Les résultats sont reportés dans le Tableau III-7. D'après les analyses, une composition chimique et morphologique comparable a été révélée au niveau des points A et B. De plus, celle-ci montre une teneur élevée en cuivre qui met en relief le phénomène d'« effet mémoire » des supports Zn-Al (500 et 600) et désigne des zones de reconstruction de la structure lamellaire. Par contre, l'analyse EDX du point C détecte un environnement riche en zinc et aluminium et ne contenant que peu de cuivre. Cette zone correspond à la constitution du support Zn-Al HT(500).

Ces résultats confirment d'une part l'hétérogénéité de la reconstruction suivant la teneur en cuivre et d'autre part le déroulement de ce processus à la surface du support.

Tableau III-7 : Analyse EDX des zones A, B et C correspondant au solide 10% Cu/Zn-Al HT(500) (Figure III-15 (d))

10%Cu/Zn-Al HT(500)	Point C (support)			
Élément	% massique	% atomique		
Cu	3,85	3,33		
Zn	83,05	69,93		
Al	13,11	26,74		
Total	100	100		
10%Cu/Zn-Al HT(500)	Point A (reconstruction)		Point B (reconstruction)	
Élément	% massique	% atomique	% massique	% atomique
Cu	18,21	15,62	21,14	19,96
Zn	68,11	56,77	73	67,01
Al	13,68	27,62	5,86	13,03
Total	100	100	100	100

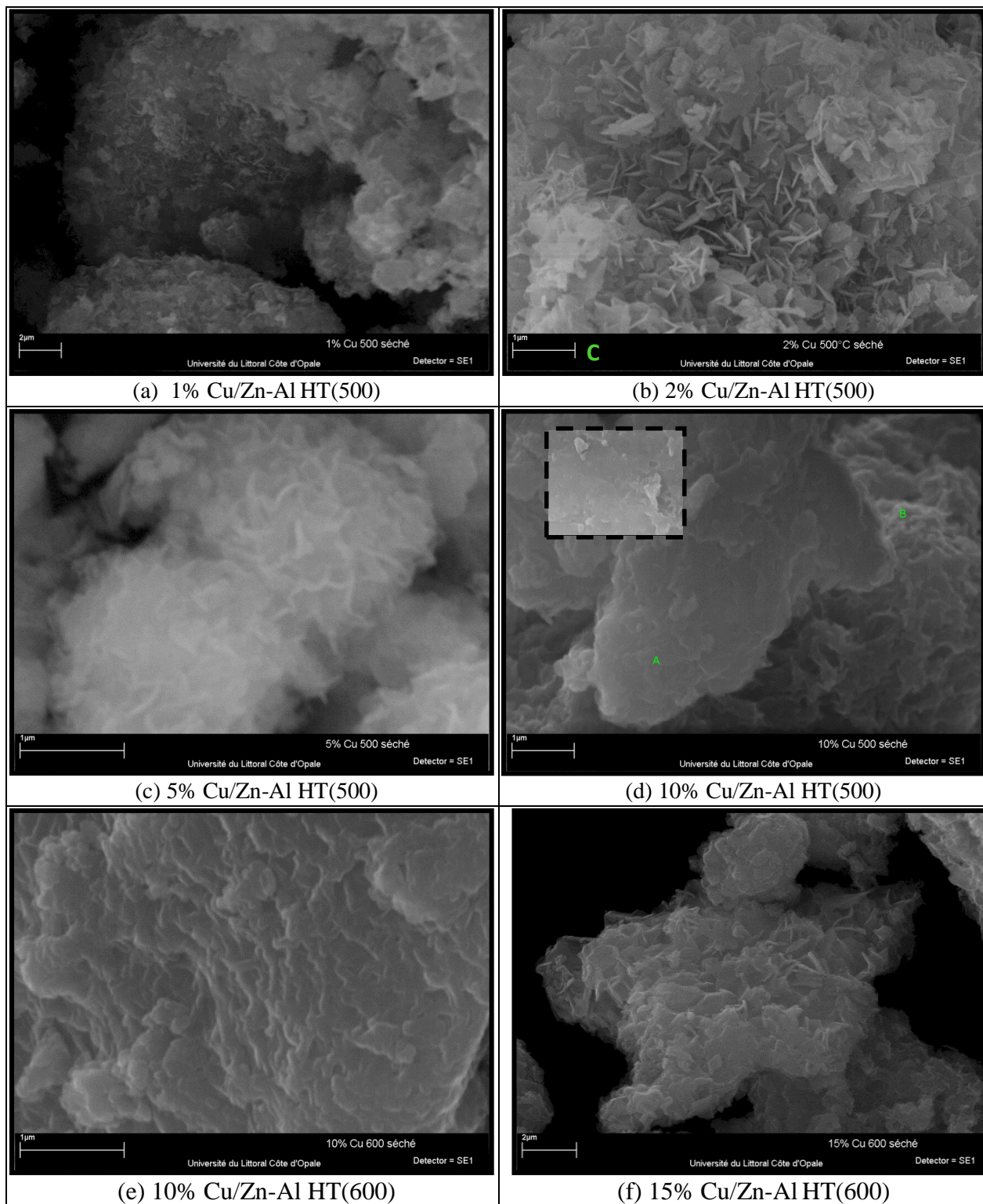


Figure III-15 : Clichés MEB des solides x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600) [(a) 1% Cu/Zn-Al HT(500), (b) 2% Cu/Zn-Al HT(500), (c) 5% Cu/Zn-Al HT(500), (d) 10% Cu/Zn-Al HT(500), (e) 10% Cu/Zn-Al HT(600) et (f) 15% Cu/Zn-Al HT(600)]

I.3.4 Étude par spectroscopie infrarouge des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)

Les échantillons x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600) ont été analysés par infrarouge (Figure III-16). Les principales signatures spectrales observées pour les solides x% Cu/Zn-Al HT(400) ont été obtenues pour ces nouveaux échantillons.

Ainsi, nous retrouvons :

- La bande centrée à 3450 cm^{-1} attribuée aux mouvements d'élongation des groupements hydroxyles de feuillet et de l'eau interfoliaire.
- La forte absorption à 1360 cm^{-1} qui témoigne de la présence des anions carbonates dans l'espace interfeuillet.
- Les bandes vibrationnelles en dessous de 1000 cm^{-1} provenant du réseau brucitique (966 - 830 - 606 et 430 cm^{-1}).

Lors de l'augmentation de la température de calcination du support à 500° et 600°C , quelques changements sont néanmoins constatés, pour les fortes teneurs en cuivre (5, 10 et 15%). Pour ces solides, la présence de nitrate intercalé dans la matrice hydrotalcite est également repérable par son mode d'élongation asymétrique vers 1380 cm^{-1} . Comme nous l'avons déjà expliqué en cas des solides 5% et 10% Cu/Zn-Al HT(400), cette bande était chevauchée avec celle correspondante aux anions carbonates. D'autre part, nous avons remarqué que l'intensité de la bande correspondante au mode d'élongation des carbonates centrée vers 1360 cm^{-1} diminue. Ce résultat peut être assigné à la contribution de l'élongation antisymétrique des nitrates, dont la fréquence pointe à 1380 cm^{-1} .

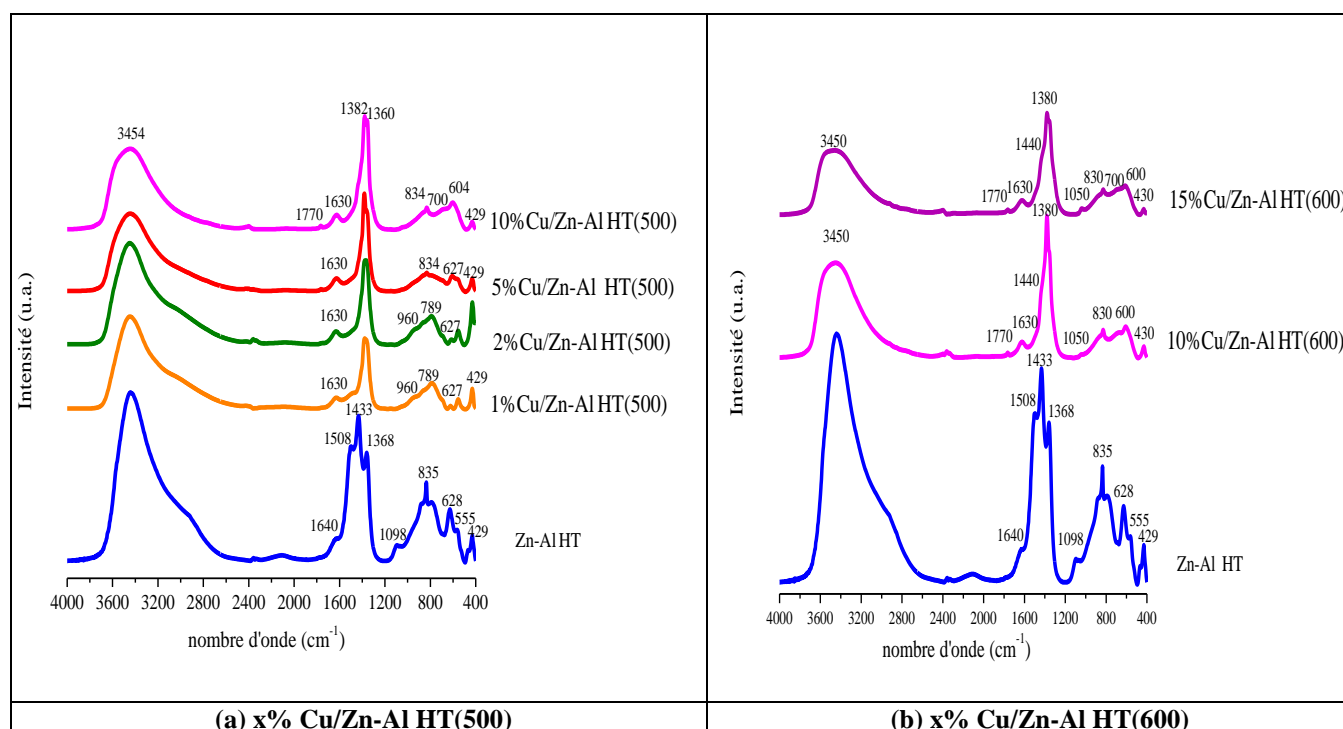


Figure III-16: Spectres infrarouge (IR) des solides imprégnés et séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600) [(a) x% Cu/Zn-Al HT(500) et (b) x% Cu/Zn-Al HT(600)]

Par ailleurs, cette diminution est corroborée d'une part avec l'augmentation de l'intensité de la bande de déformation antisymétrique à 700 cm^{-1} (bande qui peut également correspondre au groupement ZnO_4), et d'autre part avec le déplacement de la bande centrée à 1759 cm^{-1} [mode de combinaison ($\nu_2 + \nu_4$)] vers 1770 cm^{-1} . De manière générale, le fait que les

nombre d'onde des modes des carbonates (1360 et 700 cm^{-1}) n'évoluent pas en termes de nombre d'onde semble indiquer que les interactions avec leur environnement sont de même nature [Gregoire, (2012)].

I.3.5 Analyse thermogravimétrique (TG) des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)

Les thermogrammes réalisés sous air pour les solides x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600) présentent globalement les mêmes étapes de décomposition que celles observées pour les x% Cu/Zn-Al HT(400). La première étape est en corrélation avec la déshydratation. Elle se poursuit de façon continue par la déshydroxylation et la décarbonatation de la structure hydrotalcite reconstruite. En général, ces deux étapes ne sont pas absolument séparées pour les échantillons à faible teneur en cuivre (1 et 2 %).

La Figure III-17 présente l'évolution de la température du pic « C » en fonction de la teneur en cuivre pour les différents solides x% Cu/Zn-Al HT(T). Pour les solides 1% et 2% Cu/Zn-Al HT(T), nous constatons que plus l'hydrotalcite initiale a été calcinée à plus haute température, plus le pic « C » caractérisant l'effondrement de la structure hydrotalcite reconstruite se déplace vers les basses températures. En revanche, le solide 5% Cu/Zn-Al HT(T) ne présente aucune évolution au niveau de ce pic quelle que soit la température de calcination du support. Pour le 10% Cu/Zn-Al HT(T), la diminution de la température du pic « C » en fonction de température de la calcination du support est en accord avec l'augmentation du paramètre cristallographique « C_{moyenne} » calculé précédemment (Tableau III-1 (page 175) et Tableau III-6 (page 192)).

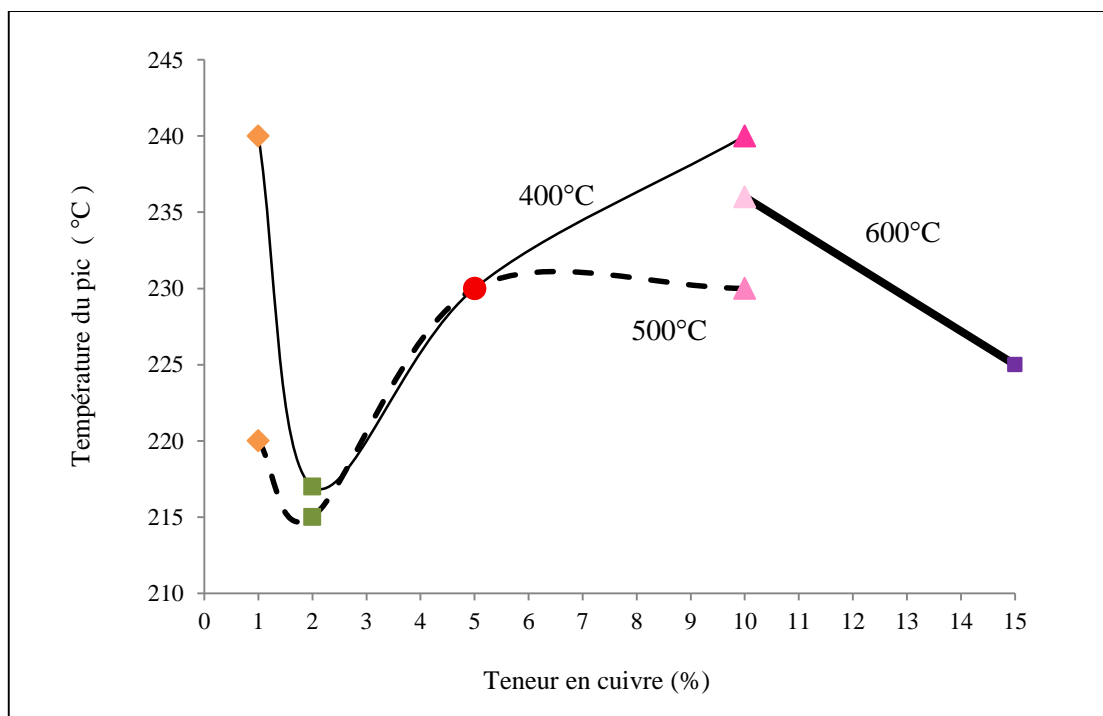


Figure III-17 : Évolution de la température du pic « C » en fonction de la teneur en cuivre pour les solides x% Cu/Zn-Al HT(400)-(500) et (600) [♦ 1%, ■ 2%, ● 5%, ▲ 10%, ▣ 15%]

L'accroissement de « $C_{moyenne}$ » signifie que la structure hydrotalcite reconstruite est moins stable à cause des faibles interactions entre le feuillet de type brucite et l'espace interfeuillet. Par conséquent, son effondrement se produit à plus basse température. Ainsi, Nos résultats confirment que l'imprégnation du cuivre sur des oxydes calcinés à haute température (500° et 600°C) rend plus difficile le phénomène de la reconstruction.

I.3.6 Étude par UV-visible des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)

La Figure III-18 rassemble les spectres UV obtenus pour les solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(500). D'après les résultats, nous constatons la présence des bandes correspondantes au transfert de charge entre les ions Cu^{2+} et O^{2-} (220, 250, 300 et 450 nm). En outre, la bande large observée à 630 nm est liée à la transition d-d dans Cu^{2+} logé dans une structure octaédrique et confirme donc la présence du cuivre dans les feuillets de type brucite de la structure hydrotalcite reconstruite.

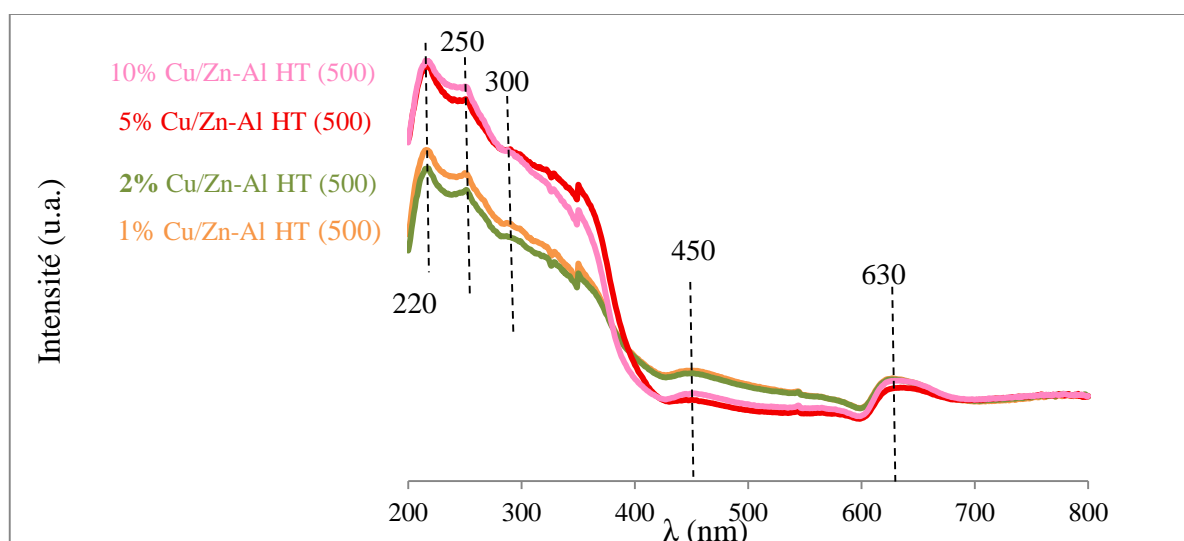


Figure III-18 : Spectres UV-visible des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al HT(500)

I.3.7 Étude par RPE des solides imprégnés séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)

Afin de compléter l'étude structurale, les solides x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600) ont été soumis à l'analyse RPE. Les paramètres des spectres enregistrés à -196°C sont présentés sur le Tableau III-8.

Tableau III-8 : Paramètres RPE des composantes parallèles et perpendiculaires des solides séchés x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600)

Échantillon	$g_{//}$	$A_{//}$	g_{\perp}	Intensité (I/mcata)	Symétrie
1% Cu/Zn-Al HT(500)	2,387	117	2,06	455	pyramide à base carré
2% Cu/Zn-Al HT(500)	2,387	117	2,07	198	pyramide à base carré
5% Cu/Zn-Al HT(500)	2,387	117	2,06	352	pyramide à base carré
10% Cu/Zn-Al HT(500)	2,382	117	2,06	526	pyramide à base carré
10% Cu/Zn-Al HT(600)	2,381	117	2,06	405	pyramide à base carré
15% Cu/Zn-Al HT(600)	2,377	117	2,06	279	pyramide à base carré

Pour l'ensemble des solides, nous remarquons que l'intensité du signal RPE, généralement élevée, varie en fonction de la teneur en cuivre. Il se montre que le 2% Cu/Zn-Al HT(500), présentant la plus faible intensité en RPE, renferme le plus des ions Cu^{2+} présents sous forme d'agglomérats. Par contre, le solide 10% Cu/Zn-Al HT(500) semble être formé par des ions Cu^{2+} isolés plutôt que des ions agrégés. De plus, tous les échantillons présentent une même structure pyramide à base carré définie par une constante $A_{//} = 117 \text{ G}$.

En comparant les valeurs d'intensité RPE des solides imprégnés HT(400), (500) et (600) (Tableau III-5 (page 187) et Tableau III-8), nous remarquons que pour chaque teneur en cuivre, à l'exception de 5% Cu/Zn-Al HT, la calcination du support à plus haute température conduit à l'augmentation de l'intensité du signal. Cela signifie la présence d'une quantité plus élevée d'ions Cu^{2+} isolés.

I.4 Étude des solides imprégnés calcinés

Après avoir caractérisé les solides imprégnés et séchés, les échantillons x% Cu/Zn-Al HT(400) ont été calcinés à 500°C et 600°C , les x% Cu/Zn-Al HT(500)-(600) à 500°C avec une montée de température de $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$ et un palier de 4h afin d'obtenir les espèces actives (oxydes) indispensables pour la réaction de vaporeformage du méthanol. Les catalyseurs ainsi formés sont nommés x% Cu/Zn-Al(T)500 et x% Cu/Zn-Al (T)600 (avec $T = 400^\circ, 500^\circ$ et 600°C).

I.4.1 Étude par Diffraction de Rayons X des solides x% Cu/Zn-Al (T) 500 et x% Cu/Zn-Al (T) 600 calcinés

La Figure III-19 regroupe l'ensemble des clichés DRX des catalyseurs obtenus après calcination à 500°C et 600°C . Les diffractogrammes RX montrent la présence de la phase ZnO (JCPDS n° 36-1451) quelles que soient la teneur en cuivre et la température de calcination. Cette phase résulte de la calcination du support Zn-Al HT. La phase oxyde de cuivre CuO en accord avec la fiche JCPDS n° 48-1548 a été détectée pour les échantillons 10% Cu/Zn-Al(T) ($T = 400^\circ, 500^\circ$ et 600°C) peu importe sa température de calcination (Figure III-19). Notons que l'augmentation de l'intensité de la raie correspondante à cette phase avec la température de calcination reflète une meilleure cristallisation. Cependant, la présence de la phase CuO est observée pour les catalyseurs suivants : 5% Cu/Zn-Al (400)600, 5% Cu/Zn-Al (500)500 et 15% Cu/Zn-Al (600)500.

Afin d'étudier l'évolution des paramètres de maille "a" et "c" lors de la calcination du support Zn-Al et des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (T), un calcul des paramètres de maille a été effectué. Le Tableau III-9 reprend les paramètres "a" et "c" obtenus pour une structure hexagonale de l'oxyde de zinc (JCPDS n° 36-1451). Il est observé que la valeur du paramètre "a" n'évolue pas quelle que soit la quantité de cuivre imprégné et reste proche de la valeur de $3,24 \text{ \AA}$. En revanche, la valeur de "c" pour Zn-Al HT(400) ($5,1254 \text{ \AA}$) est inférieure à celle de l'oxyde ZnO pur hexagonal ($c = 5,2066 \text{ \AA}$). En effet, cette diminution peut être expliquée soit par un échange de zinc ($r = 0,74 \text{ \AA}$) avec de l'aluminium ($r = 0,50 \text{ \AA}$) lors de la synthèse du solide, soit par une diffusion à travers les pores du support. En calcinant le Zn-Al HT à 500° et

600°C, la valeur de « c » croît et s'approche de celle théorique d'un oxyde ZnO pur hexagonal. Ceci suppose que l'insertion et/ou la diffusion d'aluminium est moins importante pour ces deux échantillons et diminue sous l'effet du traitement thermique.

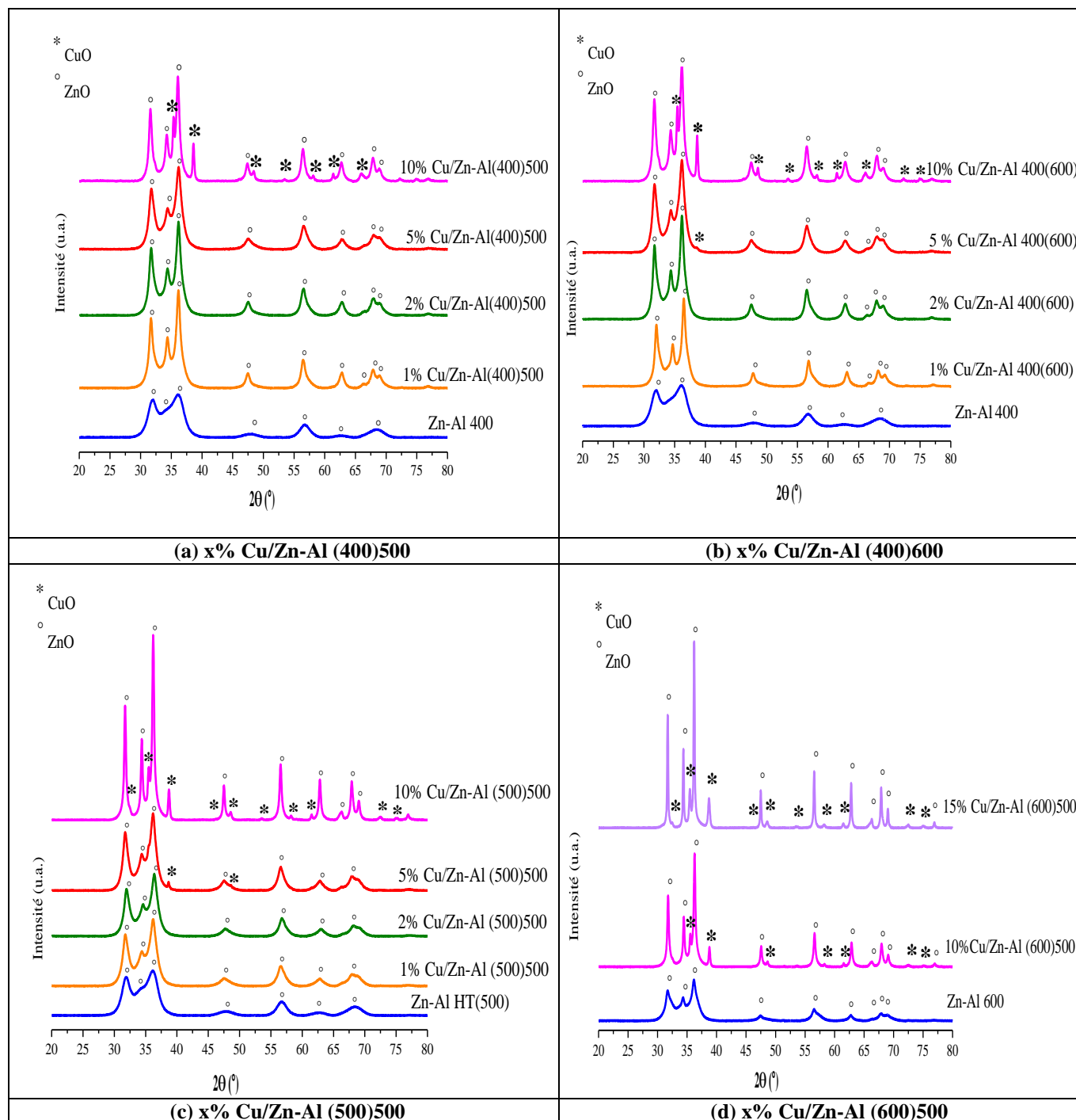


Figure III-19 : Diffractogrammes des solides imprégnés calcinés : (a) x% Cu/Zn-Al (400) 500, (b) x% Cu/Zn-Al (400) 600, (c) x% Cu/Zn-Al (500) 500 et (d) x% Cu/Zn-Al (600) 500

De plus, les valeurs de paramètre « c » pour les différents échantillons imprégnés calcinés ne montrent pas une différence en fonction de la température de calcination ou de la teneur en

cuivre et sont équivalentes à environ 5,2 Å. Cette observation met en évidence l'obtention des catalyseurs imprégnés avec un oxyde ZnO pur.

D'autre part, aucune raie correspondante à la présence d'une structure spinelle n'est identifiée. Ceci peut s'expliquer soit par la nécessité de calciner à plus haute température pour permettre la formation des spinelles, soit par la présence de ces dernières avec une structure amorphe, mal cristallisée et non détectable par DRX. De ce fait, l'absence des raies de diffraction caractérisant les espèces spinelles n'excluent pas définitivement leurs présences.

Tableau III-9 : Paramètres de maille « a » et « c » des solides imprégnés calcinés x% Cu/Zn-Al (T)500-600

Échantillon	Plan réticulaire (110)			Plan réticulaire (102)		
	2θ (°)	d (Å)	a (Å)	2θ (°)	d (Å)	c (Å)
ZnO référence	--	--	3,2498	--	--	5,2066
Zn-Al HT(400)	56,758	1,6206	3,2413	48,034	1,8926	5,1254
Zn-Al HT(500)	56,810	1,6193	3,2386	48,014	1,8933	5,1326
Zn-Al HT(600)	56,802	1,6195	3,2390	47,729	1,9039	5,1853
1% Cu/Zn-Al (400)500	56,497	1,6275	3,2551	47,471	1,9137	5,2126
2% Cu/Zn-Al (400)500	56,526	1,6267	3,2535	47,512	1,9121	5,2069
5% Cu/Zn-Al (400)500	56,742	1,6211	3,2421	47,473	1,9136	5,2302
10% Cu/Zn-Al (400)500	56,449	1,6288	3,2576	47,395	1,9166	5,2238
1% Cu/Zn-Al (400)600	56,831	1,6187	3,2375	47,794	1,9015	5,1752
2% Cu/Zn-Al (400)600	56,526	1,6267	3,2535	47,505	1,9124	5,2084
5% Cu/Zn-Al (400)600	56,526	1,6268	3,2535	47,473	1,9136	5,2144
10% Cu/Zn-Al (400)600	56,539	1,6264	3,2528	47,490	1,9129	5,2120
1% Cu/Zn-Al (500)500	56,605	1,6247	3,2493	47,547	1,9108	5,2060
2% Cu/Zn-Al (500)500	56,742	1,6211	3,2421	47,670	1,9062	5,1923
5% Cu/Zn-Al (500)500	56,582	1,6253	3,2506	47,559	1,9104	5,2019
10% Cu/Zn-Al (500)500	56,552	1,6261	3,2521	47,505	1,9124	5,2101
10% Cu/Zn-Al (600)500	56,606	1,6247	3,249	47,559	1,9104	5,2037
15% Cu/Zn-Al (600)500	56,544	1,6263	3,659	47,491	1,9129	5,2123

I.4.2 Étude par spectroscopie infrarouge des solides imprégnés calcinés x% Cu/Zn-Al (T) 500-600

L'effet de la température de calcination sur les solides imprégnés a été étudié par spectroscopie infrarouge et les spectres des échantillons x% Cu/Zn-Al (T) 500 et 600 sont regroupés dans la figure III-20. À titre de comparaison, les spectres IR des supports Zn-Al HT(400-500 et 600) ont été additionnés sur cette même figure.

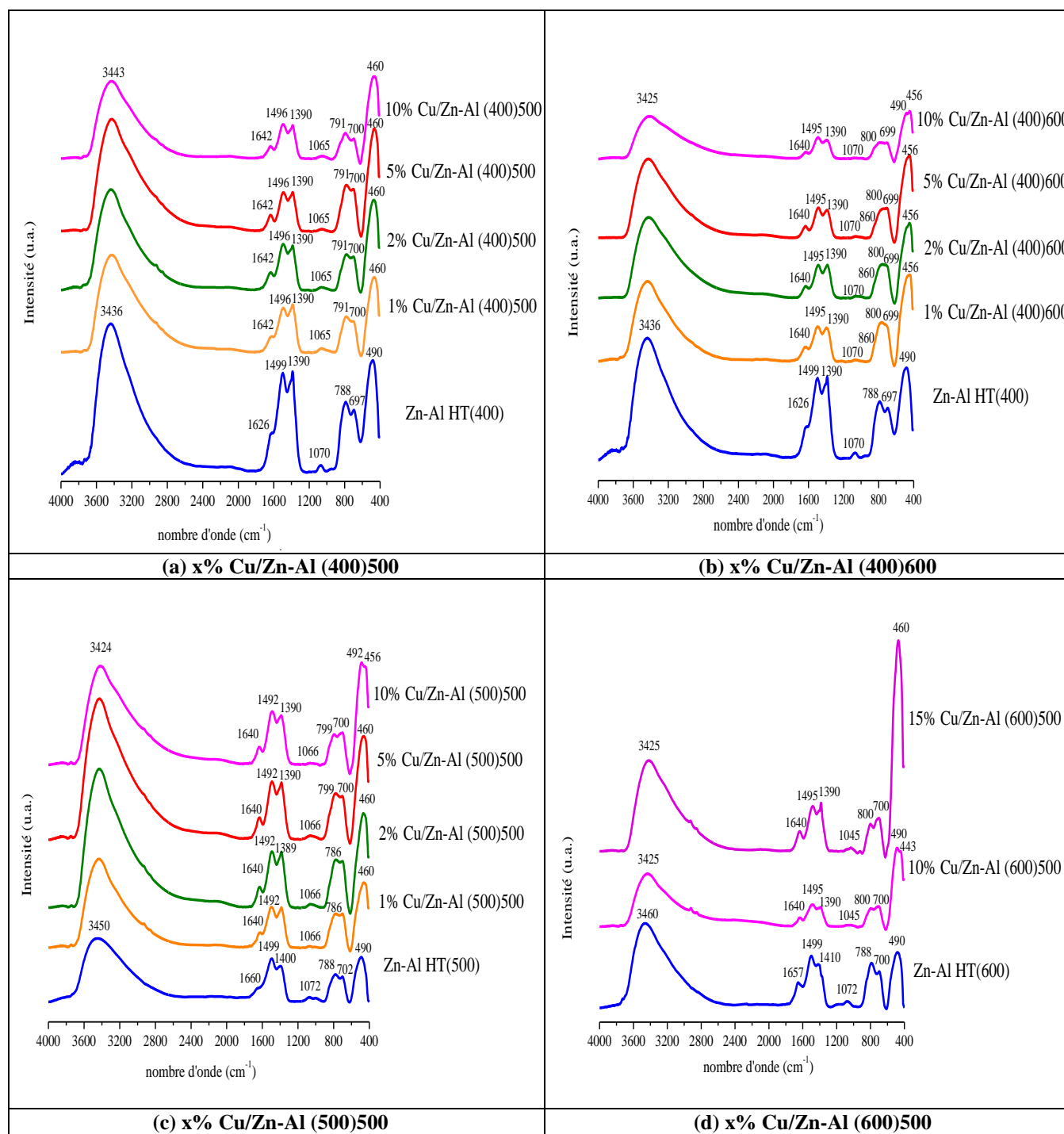


Figure III-20 : Spectres IR des solides (a) x% Cu/Zn-Al (400) 500, (b) x% Cu/Zn-Al (400) 600, (c) x% Cu/Zn-Al (500) 500 et (d) x% Cu/Zn-Al (600) 500

Après calcination des solides imprégnés séchés à 500° et 600°C, nous constatons que les bandes caractéristiques des espèces carbonates vers 1390 cm⁻¹ deviennent moins intenses sans disparaître, ceci peut s'expliquer par la présence des liaisons fortes entre les métaux oxydes et ces espèces carbonates déjà décrites précédemment comme oxycarbonates. Par contre, le fait que ces dernières soient amorphes ou bien se trouvent en faible concentration peut empêcher leur détection en DRX [Kannan et al., (2004)]. Ainsi, la bande qui apparaît près de 1500 cm⁻¹ indique un faible fractionnement du mode de vibration ν_3 des carbonates indiquant leurs réarrangements. Ce fractionnement d'environ 104 cm⁻¹ suppose des liaisons mono- ou bi-

dentées avec des centres métalliques. Ainsi, la faible bande observée à 1045-1070 cm^{-1} , attribuée au mode symétrique ν_1 des espèces carbonates, accompagne la réduction de la symétrie des ions carbonates en interfeuillet causée par leurs interactions avec d'autres espèces voisines de la structure [Behrens et al., (2010)].

D'autre part, la transformation d'une phase hydroxyde à un oxyde peut être observée grâce aux changements dans la gamme spectrale 400-700 cm^{-1} , ceci se traduit par la disparition des bandes centrées à 430, 600 et 557 cm^{-1} . En revanche, une faible bande caractéristique de la liaison Cu-O s'est développée à 490 cm^{-1} pour les échantillons ayant une forte teneur en cuivre (5% et 10%) [Goldsmith et Ross, (1968)]. De plus, une autre bande de faible intensité apparaît vers 800 cm^{-1} [Kannan et al. (2004)], cette dernière correspond probablement à la formation des espèces spinelles (Figure III-20). Or, les résultats de DRX ne révèlent pas la présence de telles espèces à ces températures de calcination supposant qu'elles sont mal cristallisées (amorphes).

I.4.3 Étude par Microscopie à balayage des solides x% Cu/Zn-Al (T) 500 et x% Cu/Zn-Al(T) 600 calcinés

Afin d'illustrer l'influence de la température de calcination sur la morphologie des catalyseurs imprégnés obtenus (formes des cristallites), nous nous sommes intéressés à analyser les échantillons x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 par microscopie à balayage électronique (MEB). Les clichés de MEB obtenus pour ces échantillons sont présentés sur la Figure III-21.

Après calcination à 500°C, la morphologie des particules adoptant une forme de canaux irréguliers semble similaire pour les solides 1% Cu/Zn-Al (400)500 (Figure III-21 (a)) et 2% Cu/Zn-Al (400)500 (Figure III-21 (b)). Dans le cas de 10% Cu/Zn-Al (400)500, deux groupes de particules sont distingués, le premier type se présente sous forme de billes en différentes tailles (Figures III-21 (c) et (d)) alors que le second type paraît sous forme de bâtonnets (Figures III-21(e) et (f)).

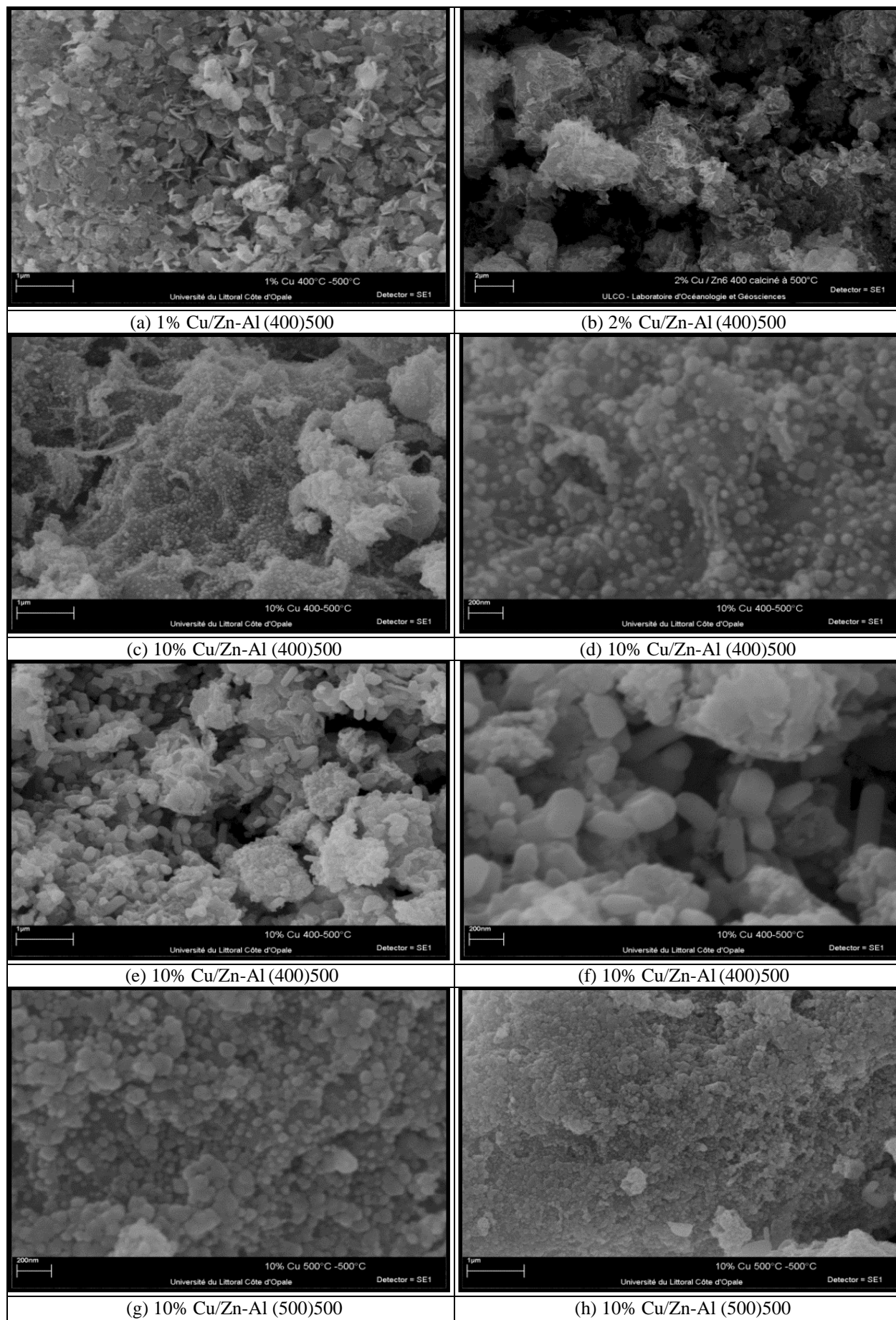


Figure III-21 : Clichés de MEB des solides x% Cu/Zn-Al (400) 500 [(a) 1% Cu/Zn-Al (400) 500, (b) 2% Cu/Zn-Al(400) 500, (c)-(d)-(e)-(f) 10% Cu/Zn-Al (400) 500] et (g)-(h) 10% Cu/Zn-Al (500) 500

I.4.4 Étude par BET et porosimétrie

La mesure de la surface spécifique des solides imprégnés calcinés x% Cu/Zn-Al (T)500-600 a été effectuée et les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau III-10. Dans un but comparatif, les valeurs des aires spécifiques des solides séchés x% Cu/Zn-Al HT(T) sont ajoutées au Tableau.

D'une manière générale, suite à l'étape de calcination des solides x% Cu/Zn-Al HT(400) à 500° et 600°C, nous remarquons que les aires spécifiques de ces échantillons augmentent. Cette augmentation est très significative pour la teneur 10% en cuivre avec 42 m².g⁻¹ pour 10% Cu/Zn-Al (400)500 et 37 m².g⁻¹ pour 10% Cu/Zn-Al (400)600 au lieu de 9 m².g⁻¹ pour 10% Cu/Zn-Al HT(400). D'autre part, la calcination des solides x% Cu/Zn-Al HT(500) à 500°C ne conduit pas à une variation de l'aire spécifique pour les échantillons avec faibles teneurs en cuivre 1% et 2% Cu/Zn-Al (500)500. En revanche, l'aire spécifique des solides 5% et 10% Cu/Zn-Al (500)500 ont augmenté de manière importante. Cette dernière interprétation est aussi observée pour les 10% et 15% Cu/Zn-Al (600)500.

Tableau III-10 : Évolution de l'aire spécifique des solides imprégnés calcinés x% Cu/Zn-Al (T)500-600

Échantillon	Imprégnés séchés			Imprégnés calcinés			
	HT(400)	HT(500)	HT(600)	(400)500	(400)600	(500)500	(600)500
1% Cu/Zn-Al	38	76	--	65	65	74	--
2% Cu/Zn-Al	51	80	--	54	53	72	--
5% Cu/Zn-Al	30	47	--	69	58	73	--
10% Cu/Zn-Al	9	5	5	42	37	71	66
15% Cu/Zn-Al	--	--	4	--	--	--	32

Dans le but d'avoir plus d'informations sur la structure et la porosité des solides imprégnés calcinés, des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote ont été réalisées sur les catalyseurs 10% Cu/Zn-Al (T)500-600 et 15% Cu/Zn-Al (600)500. Les courbes obtenues sont regroupées dans la Figure III-22. Toutes les isothermes obtenues appartiennent au type III selon la classification IUPAC, ce type caractérise des matériaux macroporeux. Cependant, la forme des boucles d'hystérésis ainsi que la distribution de la taille des pores semblent être dépendantes de la température de calcination du support. Pour les solides 10% Cu/Zn-Al (400)500, 10% Cu/Zn-Al (400)600, 10% Cu/Zn-Al(500)500 et 15% Cu/Zn-Al(600)500, la boucle d'hystérésis est de type H3 associée aux composés constitués d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente [Uzio, (2001)].

Pour l'ensemble de ces solides, la distribution de la taille des pores révèle des rayons compris entre 3,3 et 5,2 nm avec une valeur moyenne de 2 nm (Figure III-22). Ce résultat met en évidence la présence de mésopores larges.

Par rapport au solide 10% Cu/Zn-Al(600)500, la boucle d'hystérésis montre une forme mélangée entre les types H3 et H4. Le dernier type H4 s'attribue aux composés renfermant des pores en fente mais dont la distribution de taille se situe principalement dans le domaine microporeux (1,8 nm).

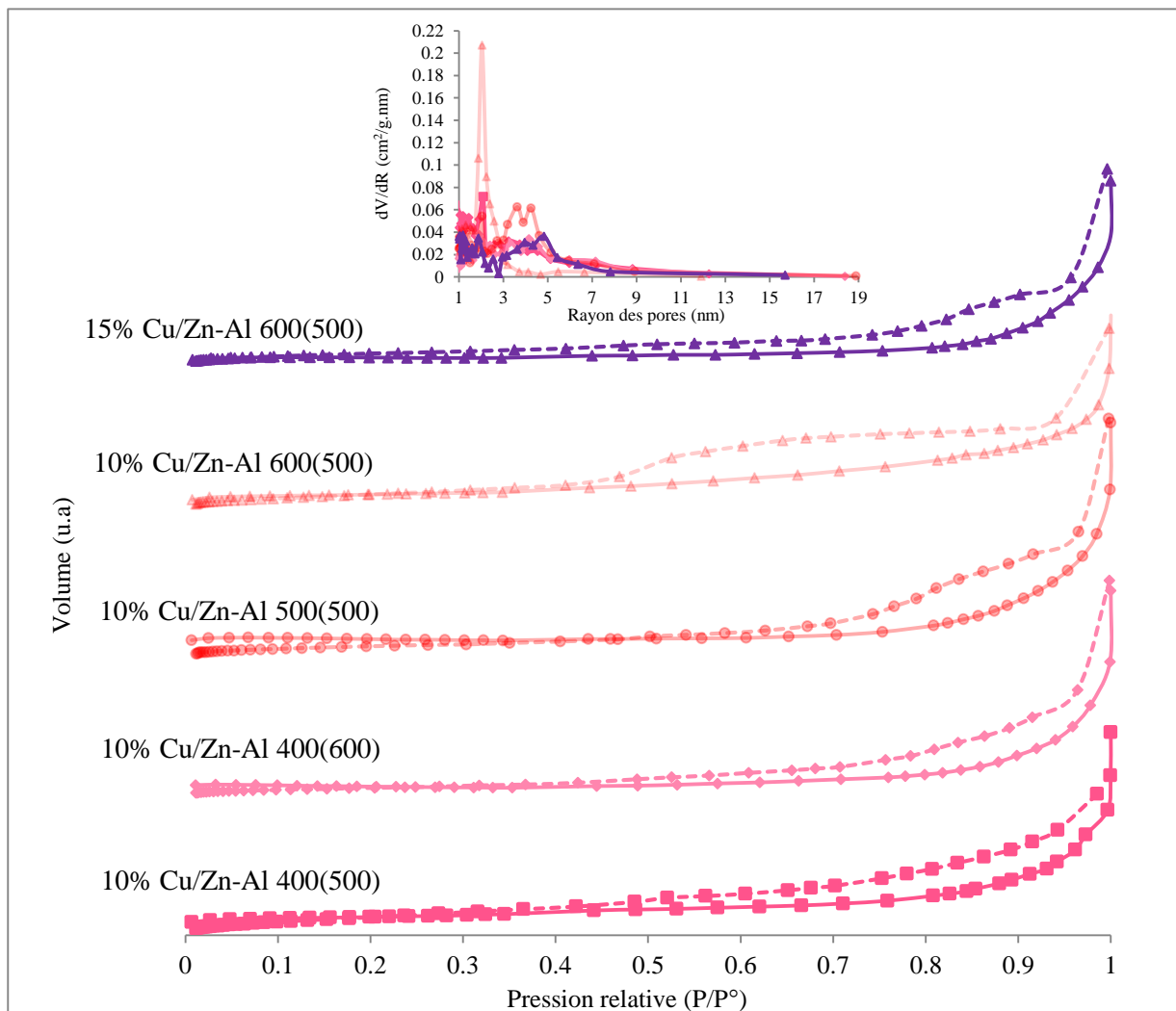


Figure III-22 : Isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 et distribution de taille des pores pour les solides 10% Cu/Zn-Al (T) 500-600 et 15% Cu/Zn-Al (600) 500

I.4.5 Étude par spectroscopie ultraviolet visible des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 calcinés

Les échantillons x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 ont été analysés par spectroscopie UV-visible dans le but d'identifier la présence des changements structuraux après calcination. La Figure III-23 se divise en trois groupes dont chacun présente la calcination d'un ensemble des solides imprégnés sur un support ZnO calciné à une température bien définie. Par comparaison entre la Figure III-23 et les Figures III-8 (page 185) et III-18 (page 197), nous pouvons distinguer l'apparition de deux nouvelles bandes situées à 370 et 546 nm, respectivement.

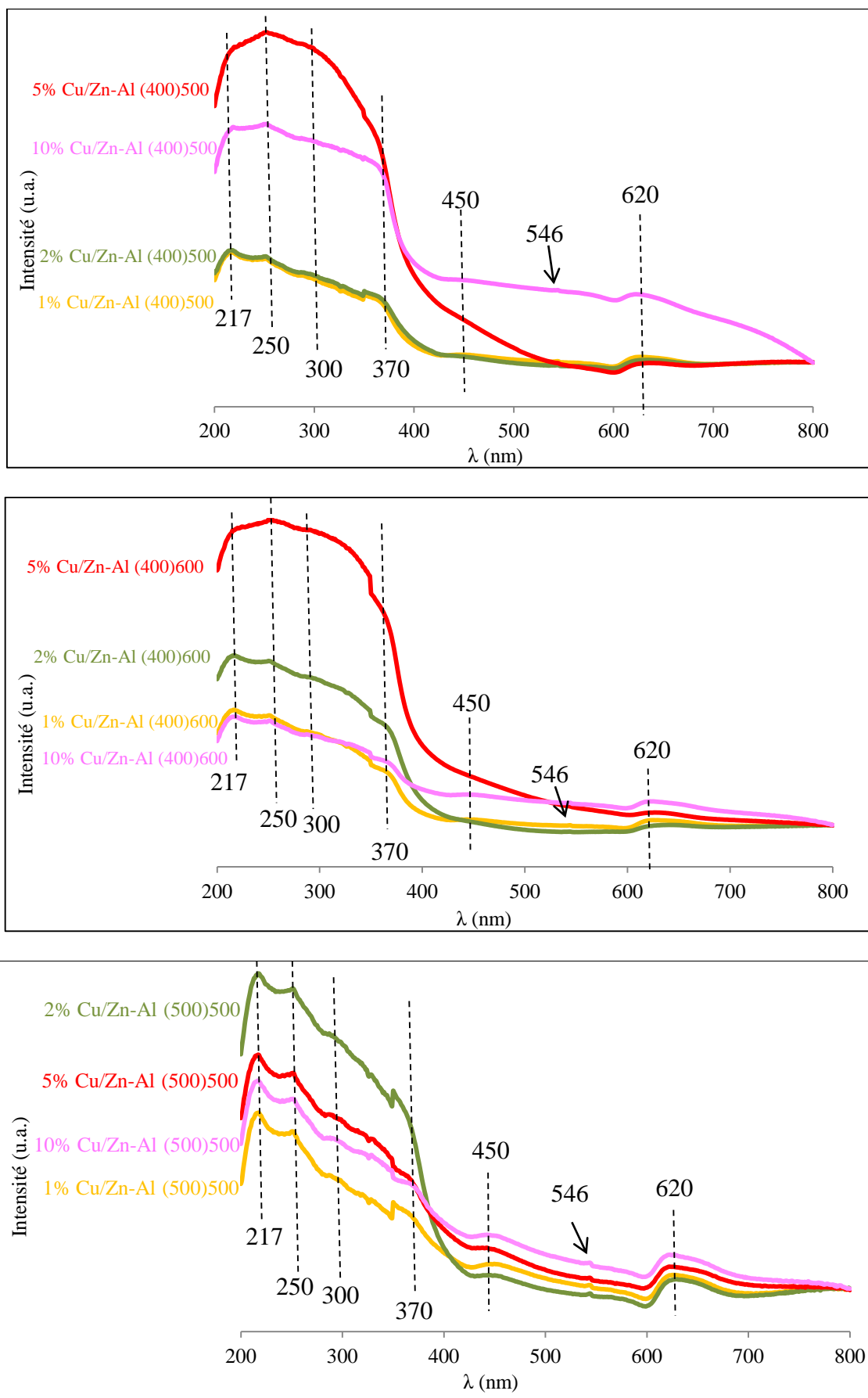
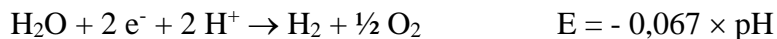


Figure III-23 : Spectres UV-Visible des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al(T) 500-600 calcinés

En général, l'émission de ZnO s'observe vers 366 nm. Dans notre cas, la détection de cette bande est légèrement écartée vers 370 nm [Laurent, (2008)]. Cet écart peut être expliqué par l'effet Burstein-Moss qui apparaîtrait avec la présence de Zn(OH)_x d'une part et de l'hydrogène dans la structure d'autre part. La présence d'hydrogène est liée à la réaction de réduction de l'eau.



Un effet de type Burstein-Moss est un effet très connu dans le milieu des semi-conducteurs, il a pour conséquence une forte augmentation de la concentration des électrons dans la bande de conduction (Figure III-24).

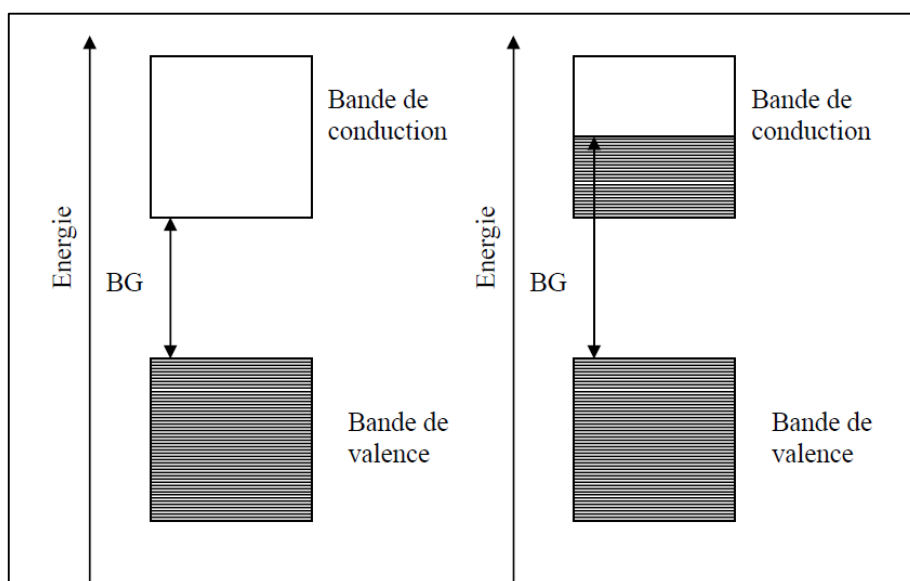


Figure III-24 : Schéma illustrant l'effet Burstein-Moss dans un semi-conducteur

Cependant, la deuxième bande située dans la zone spectrale entre 540 et 580 nm (à 546 nm) peut être attribuée à la formation des nanoparticules de cuivre à la surface de l'alumine [Markel et al., (1999)].

I.4.6 Étude par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE) des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 calcinés

Tous les spectres RPE, enregistrés à -196°C , des échantillons calcinés du cuivre imprégné sur Zn-Al (Figure III-25) montrent une superposition de deux signaux : un premier signal axial caractéristique de la structure hyperfine d'ions Cu^{2+} isolés et un deuxième isotrope correspondant à la formation de petits agrégats d'ions Cu^{2+} . De plus, la Figure III-25 montre le petit signal (observé auparavant) qui est relié aux espèces ZnO. Les valeurs des paramètres RPE ($A_{//}$, $g_{//}$, A_{\perp} et g_{\perp}) des ions Cu^{2+} caractéristiques de la structure hyperfine, ainsi que les intensités et les dispersions sont toutes regroupées dans le Tableau III-11.

Tableau III-11 : Variation des paramètres RPE des échantillons x% Cu/Zn-Al (T) durant la calcination sous air (I : intensité par mg du catalyseur, D : dispersion des atomes de cuivre à la surface du catalyseur)

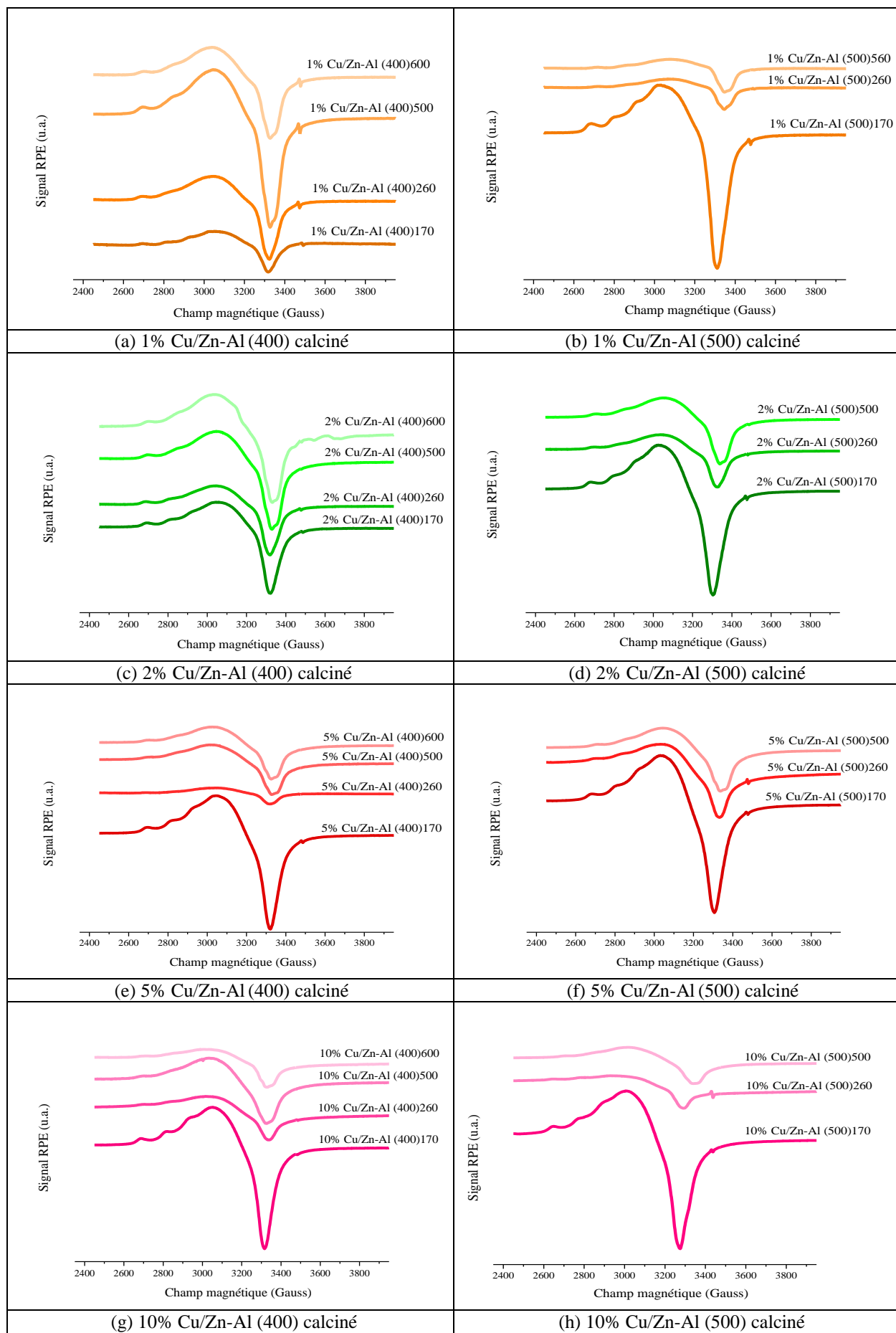


Figure III-25 : Spectres RPE des solides x% Cu/Zn-Al (T) calcinés [(a) 1% Cu/Zn-Al (400), (b) 1% Cu/Zn-Al (500), (c) 2% Cu/Zn-Al (400), (d) 2% Cu/Zn-Al (500), (e) 5% Cu/Zn-Al (400), (f) 5% Cu/Zn-Al (500), (g) 10% Cu/Zn-Al (400), (h) 10% Cu/Zn-Al (500)]

Échantillon	g//	A//	g _⊥	A _⊥	Intensité (I/mg _{cata})	D (%)
1% Cu/Zn-Al (400) 170	2,39	117	2,06	--	49	--
1% Cu/Zn-Al (400) 260	2,35	134	2,05	--	109	--
1% Cu/Zn-Al (400) 500	2,34	146	2,04	--	252	11,46
1% Cu/Zn-Al (400) 600	2,33	140	2,04	--	181	28,06
1% Cu/Zn-Al (500) 170	2,39	117	2,06	--	429	--
1% Cu/Zn-Al (500) 260	2,33	140	2,04	--	71	--
1% Cu/Zn-Al (500) 500	2,34	140	2,06	--	92	19,57

Échantillon	g//	A//	g _⊥	A _⊥	Intensité (I/mg _{cata})	D (%)
2% Cu/Zn-Al (400) 170	2,39	116	2,06	--	160	--
2% Cu/Zn-Al (400) 260	2,37	116	2,06	--	276	--
2% Cu/Zn-Al (400) 500	2,34	140	2,05	--	221	15,80
2% Cu/Zn-Al (400) 600	2,34	140	2,05	--	249	32,68
2% Cu/Zn-Al (500) 170	2,38	117	2,06	--	456	--
2% Cu/Zn-Al (500) 260	2,35	140	2,05	--	159	--
2% Cu/Zn-Al (500) 500	2,34	140	2,05	--	330	26,33

Échantillon	g//	A//	g _⊥	A _⊥	Intensité (I/mg _{cata})	D (%)
5% Cu/Zn-Al (400) 170	2,37	117	2,05	--	294	--
5% Cu/Zn-Al (400) 260	2,37	120	2,05	--	35	--
5% Cu/Zn-Al (400) 500	2,34	140	2,05	--	134	14,29
5% Cu/Zn-Al (400) 600	2,34	140	2,05	--	185	19,12
5% Cu/Zn-Al (500) 170	2,38	116	2,06	--	280	--
5% Cu/Zn-Al (500) 260	2,35	140	2,05	--	187	--
5% Cu/Zn-Al (500) 500	2,34	140	2,05	--	240	19,02

Échantillon	g//	A//	g _⊥	A _⊥	Intensité (I/mg _{cata})	D (%)
10% Cu/Zn-Al (400) 170	2,38	117	2,06	--	408	--
10% Cu/Zn-Al (400) 260	2,35	140	2,05	--	126	--
10% Cu/Zn-Al (400) 500	2,35	140	2,05	--	184	8,47
10% Cu/Zn-Al (400) 600	2,34	140	2,05	--	103	9,03
10% Cu/Zn-Al (500) 170	2,38	117	2,05	--	431	--
10% Cu/Zn-Al (500) 260	2,35	140	2,04	--	89	--
10% Cu/Zn-Al (500) 500	2,34	140	2,05	--	168	10,82

Échantillon	g//	A//	g _⊥	A _⊥	Intensité (I/mg _{cata})	D (%)
10% Cu/Zn-Al (600) 170	2,38	117	2,06	--	210	--
10% Cu/Zn-Al (600) 260	2,35	140	2,05	--	156	--
10% Cu/Zn-Al (600) 500	2,35	140	2,05	--	270	--

Échantillon	g//	A//	g _⊥	A _⊥	I/mg _{cata}	D (%)
15% Cu/Zn-Al (600) 170	2,38	117	2,06	--	331	--
15% Cu/Zn-Al (600) 260	2,35	140	2,05	--	26	--
15% Cu/Zn-Al (600) 500	2,33	140	2,05	--	83	--

Les résultats montrent que la valeur de $g_{//}$ reste comprise entre 2,33 et 2,39 pour tous les catalyseurs, quelles que soient la température de calcination et la teneur en cuivre. Tandis que les valeurs de $A_{//}$ augmentent en chauffant les solides au-delà de 170°C. Ceci révèle une augmentation au niveau du nombre des liaisons qui entourent les ions Cu^{2+} et un changement de la symétrie des sites où sont localisés ces ions.

Les solides imprégnés sur Zn-Al (400) montrent une intensité élevée en fonction de température du traitement thermique. Toutefois, la diminution de l'intensité du signal relatif aux ions Cu^{2+} isolés peut être liée à la formation de grosses cristallites de CuO. Ainsi, il est observé que l'augmentation de la quantité de cuivre favorise la formation d'agglomérats non détectés en RPE contribuant à la diminution de l'intensité du signal RPE (cas de 10% Cu/Zn-Al (400)500).

En calcinant le support Zn-Al à plus haute température (500°C), les solides 1% Cu/Zn-Al (500)500 et 10% Cu/Zn-Al (500)500 montrent des intensités de signaux inférieures à celles de 1% Cu/Zn-Al (400)500 et 10% Cu/Zn-Al (400). En revanche, les échantillons 2% Cu/Zn-Al (500) et 5% Cu/Zn-Al (500) calcinés à 500°C ne présentent pas le même comportement. D'autre part, le signal caractérisant l'oxyde de zinc (ZnO) ne présente pas la même intensité pour tous les catalyseurs et parfois ce signal est totalement absent. Ces résultats montrent que les espèces de cuivre paramagnétiques et les défauts structuraux de ZnO n'évoluent pas de la même manière dans les échantillons et dépendent de la teneur en cuivre ainsi que de la température de calcination du support et de l'échantillon.

En particulier, le spectre RPE du catalyseur 2% Cu/Zn-Al (400) 600 (Figure III-25 (c)) montre un signal supplémentaire, qui peut correspondre à une structure fine indiquant la présence de dimères Cu^{2+} . Ce signal est situé à champ normal ($\Delta MS = \pm 1$) vers 3600 G. De plus, la dispersion augmente d'une façon notable pour cet échantillon (Tableau III-11). Cette observation peut signifier la possibilité d'avoir une diffusion des ions Cu^{2+} de la surface vers l'intérieur (bulk) pour former des dimères.

I.4.7 Étude par Réduction en Température Programmée (RTP) des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 calcinés

La réduction en température programmée (RTP) est une technique utile pour mieux comprendre la relation entre la température de réduction et le comportement des solides imprégnés à base de cuivre. Auparavant dans le chapitre 2, nous avons montré que la réduction d'oxyde de cuivre s'effectue à différentes régions de température. Ainsi, la réduction de cuivre de masse prend place après que tous les sites de surface de cuivre soient réduits. Les profils RTP des solides x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 sont présentés sur la Figure III-26.

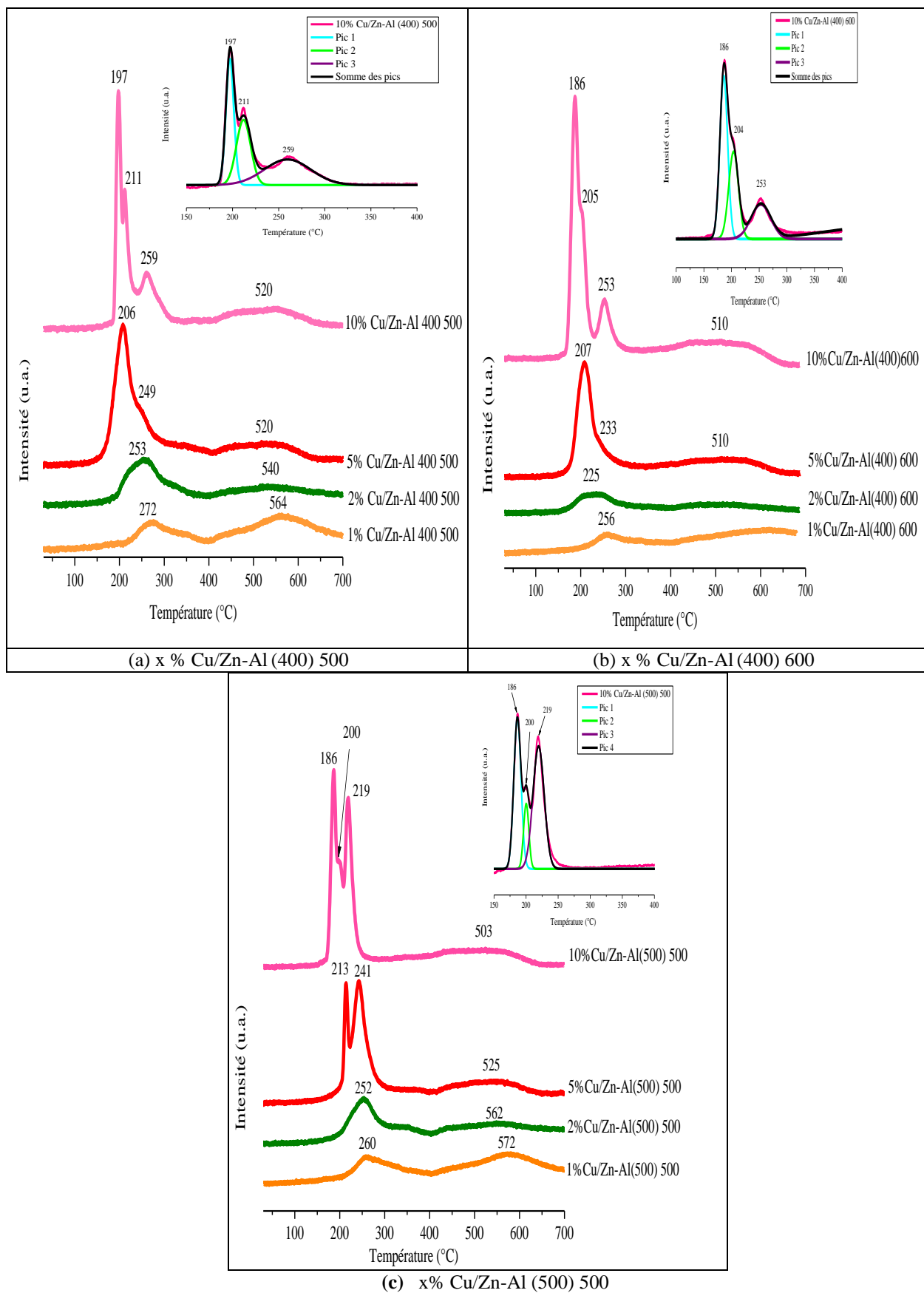


Figure III-26 : Spectres RTP des solides x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 [(a) x % Cu/Zn-Al (400) 500, (b) x % Cu/Zn-Al (400) 600 et (c) x % Cu/Zn-Al (500) 500]

Afin d'avoir des informations sur la réduction, nous avons effectué une déconvolution des profils RTP dans la gamme de température 100°– 350°C. De plus, nous avons calculé les valeurs expérimentales de la quantité d'hydrogène consommée pour chaque échantillon, ainsi que le pourcentage de cuivre réduit pour chaque pic de réduction. Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III-12.

L'analyse RTP des solides 1% et 2 % Cu/Zn-Al (400)500 révèle la présence d'un seul pic large centré à 272° et 253°C, respectivement (Figure III-26 (a)). En littérature, le CuO pur se réduit vers 271°C [**Fierro et al., (1996)**]. Cependant, l'allure des profils RTP des solides ayant une teneur en cuivre plus élevée (5% et 10% Cu/Zn-Al) change. À proximité du pic centré à 249°C, un nouveau pic de consommation d'hydrogène apparaît vers 207°C dans le cas du solide 5% Cu/Zn-Al (400)500. Tandis que pour le 10% Cu/Zn-Al (400)500, ce dernier pic se divise et cède la place à deux autres pics, le premier est centré à 197°C et le second à 211°C.

Pour nos catalyseurs imprégnés, la présence de ZnO affecte certes le phénomène de réduction de CuO. Tout d'abord, les températures des pics de consommation d'H₂ se décalent vers des températures plus basses que celle de la réduction d'un oxyde de cuivre pur. Cette observation souligne que le ZnO améliore la réduction du cuivre en jouant le rôle d'un agent dispersif. Certaines études ont mis en relief que les catalyseurs à faible et forte teneur en cuivre sont constitués par des particules CuO – ZnO bien dispersées qui sont en « contact intime » les unes avec les autres [**Porta et al., (1989)**] [**Moretti et al., (1990)**]. Ainsi, il a été prouvé que l'activation d'H₂ et le spill-over seront améliorés en présence de cette surface de contact étendue entre les particules. Par conséquent, nous supposons qu'il existe deux espèces de cuivre réductibles dans le 5% Cu/Zn-Al (400)500. Le premier type représente les petites particules de CuO dispersées d'une manière homogène qui sont en interaction avec les particules du support ZnO. Le pic observé à 247°C correspond à la réduction de ces espèces. Ces dernières sont présentes dans le solide 2% Cu/Zn-Al (400)500 mais leur réduction s'effectue à plus haute température (253°C). Ceci confirme la présence de CuO dans les catalyseurs à faible teneur en cuivre. Le second type réduit à 206°C (cas de 5% Cu/Zn-Al (400)500) et à 211°C (cas de 10% Cu/Zn-Al (400)500) représente des espèces de cuivre plus réactives qui sont en contact avec la surface des particules ZnO. Particulièrement pour le 10% Cu/Zn-Al (400)500, le pic centré à 197°C est relié à la présence de CuO granulaire [**Behrens et al., (2010)**].

Par ailleurs, l'ensemble des profils RTP des solides imprégnés calcinés montre la présence d'un pic de réduction centré à 503° - 572°C. Or, ce dernier pic peut être en corrélation avec certaines espèces telles que CuAl₂O₄, des ions Cu²⁺ incorporés dans des sites octaédriques d'Al₂O₃ ou bien des ions Cu²⁺ logés dans la matrice d'oxyde de zinc et d'aluminate de zinc. D'un autre point de vue, ce pic peut être relié au stockage d'hydrogène dans des défauts structuraux présents dans la structure ZnO et ou/CuO [**Velu et al., (2000)**].

Selon le Tableau III-12, les consommations d'hydrogène expérimentales dépassent les valeurs théoriques pour les échantillons 1% et 2% Cu/Zn-Al (400)500. Ceci peut s'expliquer par la décomposition des oxycarbonates présentes dans la structure dans cette gamme de température et/ou par le fait que le cuivre ne recouvre pas toute la surface à cause de sa faible quantité dans ces solides, ce qui laisse la possibilité à l'hydrogène d'être stocké par les défauts structuraux de ZnO et/ou de CuO. Par contre, pour les solides avec fortes teneurs (5 et 10% Cu/Zn-Al

(400)500), le cuivre recouvre la surface, ceci limite l'accessibilité d' H_2 aux défauts structuraux d'où l'absence de la surconsommation pour ces solides.

Tableau III-12 : Valeurs de consommations théoriques, expérimentales d'hydrogène et pourcentages de cuivre réduit dans le cas des catalyseurs imprégnés x% Cu/Zn-Al (T) 500-600

Catalyseurs	Consommation théorique ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) [100° - 350° C]	Consommation expérimentale ($\mu\text{mol.g}^{-1}$) [100° - 350° C]	Pourcentage des espèces de cuivre réduits % (T° C)			
1% Cu/Zn-Al (400) 500	209,13	332,9	--	--	--	--
2% Cu/Zn-Al (400) 500	420,8	724,6	--	--	--	--
5% Cu/Zn-Al (400) 500	1087,75	1035,8	50,6 (206)	10,4 (249)	39 (279)	--
10% Cu/Zn-Al (400) 500	2277,80	1813,6	32,1 (197)	29,8 (211)	38,1 (259)	--
1% Cu/Zn-Al (400) 600	211,32	202,7	--	--	--	--
2% Cu/Zn-Al (400) 600	422,84	314,4	--	--	--	--
5% Cu/Zn-Al (400) 600	1094,66	805,5	40,89 (207)	23,47 (233)	35,64 (335)	--
10% Cu/Zn-Al (400) 600	2291,28	2068,9	45,36 (186)	30,42 (204)	24,22 (253)	--
1% Cu/Zn-Al (500) 500	191,92	367,6	--	--	--	--
2% Cu/Zn-Al (500) 500	199,76	543,3	--	--	--	--
5% Cu/Zn-Al (500) 500	1063,08	1033,7	7,35 (214)	8,32 (242)	36 (243)	48,3(299)
10% Cu/Zn-Al (500) 500	2292,27	1818,7	38,68 (186)	12,16 (200)	49,16 (219)	--

En calcinant les solides x% Cu/Zn-Al (400) à 600°C (Figure III-26 (b)), nous remarquons que la plupart des pics de consommation d'hydrogène est décalée vers des plus basses températures, quelle que soit la teneur en cuivre. Ce décalage peut s'expliquer par une meilleure cristallisation et dispersion de CuO suite à la calcination à 600°C. Ensuite, l'accessibilité à l'oxyde de cuivre pour être réduit devient plus facile et s'effectue à basses températures. Néanmoins, les résultats du Tableau III-12 présentent des valeurs de consommation d' H_2 expérimentales inférieures à celles théoriques pour l'ensemble des solides. Nous n'observons plus de surconsommation pour les faibles teneurs en cuivre (1% et 2 % Cu/Zn-Al (400)600), ceci peut être dû à l'effet de calcination sur la stabilisation et le réarrangement de la structure des oxydes qui conduit à la diminution de la présence des défauts structuraux et d'espèces perturbatrices pour la consommation d'hydrogène (oxycarbonates, CuAl_2O_4 ...).

Les profils RTP des solides imprégnés 1% et 2 % Cu/Zn-Al (500) 500 (Figure III-26 (c)) présentent des pics de réduction dont les températures sont inférieures à celles de leurs homologues imprégnés (400) et calcinés à 500°C (Figure III-26 (a)) et à 600°C (Figure III-26 (b)). Par contre, des changements concernant la forme des pics centrés autour de 200° et 240°C sont observés pour le solide 5 % Cu/Zn-Al (500) 500. Ces derniers pics deviennent presque de la même intensité. Le cliché DRX de ce solide a mis en évidence la présence de la phase CuO (Figure III-19 (c)) due à une bonne cristallisation et une formation des cristallites de grande taille. Ceci peut jouer sur la répartition des pourcentages de réduction entre les différentes espèces de CuO (Tableau III-12). Par rapport au solide 10% Cu/Zn-Al (500) 500, le décalage

des pics de réduction vers la gauche sur l'échelle température peut s'expliquer par une meilleure stabilisation et cristallisation de CuO. Ces résultats sont en accord avec les résultats de DRX qui ont révélé une intensité élevée caractérisant les pics de la phase CuO.

Conclusion de la partie I

L'étude menée dans cette partie a permis de révéler que, même calciné à haute température, le support constitué d'oxydes mixtes de Zn-Al se reconstruit sous la forme d'un hydroxyde lors de l'étape d'imprégnation d'une solution de nitrate de cuivre. La reconstruction de la structure hydrotalcite est de nature différente de l'hydrotalcite « mère » et dépend de la teneur en cuivre de la solution d'imprégnation. De plus, il a été montré que la température de calcination du support influence la reconstruction de la structure en couches et, par conséquent, l'interaction entre les espèces de cuivre et le support. Ainsi, les ions Cu^{2+} se retrouvent dans un environnement octaédrique ce qui nous laisse supposer que lors de l'étape de reconstruction de la structure lamellaire, les ions Cu^{2+} se sont insérés dans les feuillets brucite. Les analyses MEB-EDX ont permis d'identifier des zones de reconstruction riches en cuivre. D'autre part, cette modification structurale du support s'accompagne d'un changement significatif de l'aire spécifique.

La calcination à différentes températures des solides Cu/Zn-Al(T) conduit à de nouveaux catalyseurs supportés sur une hydrotalcite calcinée présentant une grande aire spécifique liée à leur porosité. La porosité dépend à la fois de la teneur en cuivre de l'échantillon et de la température de calcination. Par ailleurs, l'étape de reconstruction permet d'obtenir des oxydes à base de cuivre dont la réductibilité est fonction de la teneur en cuivre de l'échantillon, du degré de cristallisation des oxydes CuO et de la température de calcination.

PARTIE II : Étude catalytique des solides x% Cu/Zn-Al calcinés vis-à-vis de vaporeformage du bio-méthanol

II.1 Tests catalytiques des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (400) 500

Cette étude a pour but d'évaluer les performances catalytiques des solides imprégnés dans la réaction de vaporeformage du méthanol mais aussi d'étudier l'influence de la méthode de synthèse sur le comportement catalytique des solides. Le montage du test de vaporeformage du méthanol ainsi que les conditions opératoires nécessaires à la mise au point de ce test sont détaillés dans l'annexe 2. Comme déjà décrit dans la partie III.1 du chapitre 2 (page 114), avant chaque test le catalyseur utilisé est prétraité sous un flux d'argon de $25 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ à 200°C pour 2 heures. Ensuite, ce prétraitement est suivi par une première montée (MT1) de température de 200° à 350°C . Après refroidissement, une deuxième montée (MT2) est effectuée afin d'étudier l'effet de réduction sous flux réactionnel.

La Figure III-27 présente l'évolution du taux de conversion du méthanol en fonction de la température en présence des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (400) 500 obtenues lors de la montée 2 (MT2). De plus, le Tableau III-13 résume les valeurs de conversion ainsi que les compositions gazeuses des produits gazeux principaux issus de la réaction de vaporeformage du méthanol.

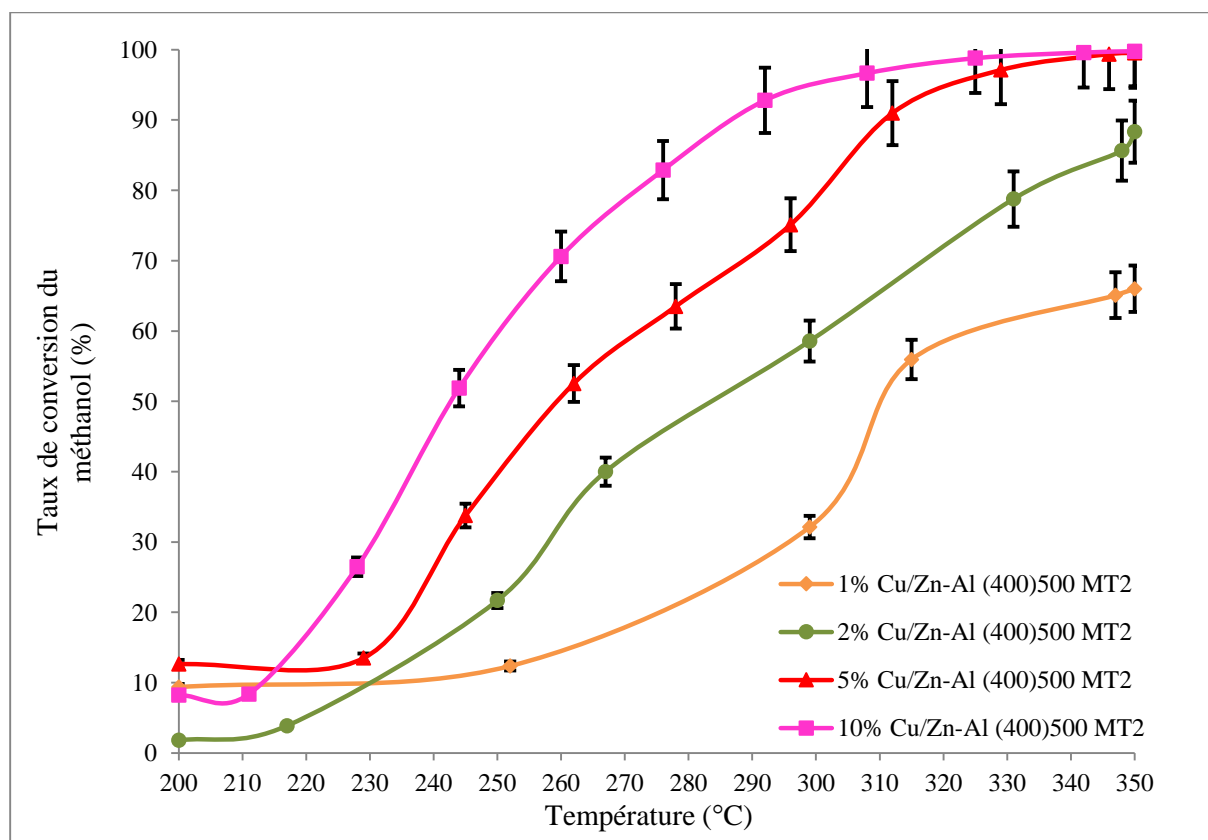


Figure III-27 : Évolution du taux de conversion du méthanol en fonction de la température en présence des solides x % Cu/Zn-Al (400) 500 pendant la montée 2 (MT2)

Tableau III-13 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 2 (MT2) de vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs x% Cu/Zn-Al (400)500

Catalyseurs	Dispersion avant test (%)	T (°C)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	Conversion (%)	Bilan carbone
1% Cu/Zn-Al 400(500) MT2	11,46	200	--	--	3,81	9,37	0,92
		250	--	--	19,02	12,37	0,89
		300	22,86	--	75,49	32,12	0,99
		350	23,6	0,23	75,14	65,99	0,91
2% Cu/Zn-Al 400(500) MT2	15,80	200	--	--	74,47	1,79	1
		250	23,42	--	74,48	21,68	1
		300	23,88	0,15	75,01	58,56	0,99
		350	24,03	0,47	75,31	88,33	1
5% Cu/Zn-Al 400(500) MT2	14,29	200	21,17	--	71,5	12,62	0,94
		250	23,47	--	75,35	33,74	1
		300	24,29	0,18	75,12	75,11	1
		350	24,54	0,86	74,57	99,55	1
10% Cu/Zn-Al 400(500) MT2	8,47	200	22,51	--	74,08	8,24	1
		250	23,82	--	75,44	51,87	0,94
		300	24,01	0,39	75,19	92,80	0,88
		350	23,17	1,74	75,07	99,78	0,87

D'après les résultats obtenus, nous constatons que tous les catalyseurs ont été actifs au début de la montée 2 à 200°C (Figure III-27 et Tableau III-13). Cette observation confirme l'effet de réduction sous flux réactionnel durant la montée 1 discuté précédemment pour les catalyseurs massiques. La comparaison entre les courbes de conversion du méthanol permet d'établir le classement suivant en termes de performance catalytique :

$$10\% \text{ Cu/Zn-Al (400) 500} > 5\% \text{ Cu/Zn-Al (400) 500} > 2\% \text{ Cu/Zn-Al (400) 500} > 1\% \text{ Cu/Zn-Al (400) 500}$$

Il est évident que le 10% Cu/Zn-Al (400) 500 présente les conversions les plus élevées pour les températures 250°, 300° et 350°C. De plus, le taux de conversion du méthanol augmente avec la température de la réaction et atteint 99,78 % à 350°C avec une composition gazeuse d'hydrogène égale à 75,07 % (en accord avec la stœchiométrie de la réaction). Ainsi, la formation de CO apparaît à 300°C et atteint 1,74 % à 350°C. D'autre part, les valeurs de bilan carbone pour ce solide sont égales ou légèrement inférieures à 1. Ceci révèle la présence d'espèces qui restent adsorbées à la surface du catalyseur après la montée 2.

Notre étude montre que l'augmentation du taux de conversion du méthanol n'est pas nécessairement reliée à la dispersion du cuivre puisque le 10% Cu/Zn-Al (400) 500 est le meilleur catalyseur alors qu'il ne possède pas la meilleure dispersion. Par contre, la dispersion du cuivre semble affecter les compositions gazeuses des produits de la réaction. Par exemple, plus la dispersion est élevée, plus la formation de CO diminue à hautes températures (Tableau III-13).

En se basant sur nos données de la RTP (paragraphe I.4.7), il est observé que le solide 10% Cu/Zn-Al (400) 500 se réduit le plus facilement à basses températures. Or, il a été reporté dans la bibliographie que la conversion du méthanol augmente tant que la réductibilité du cuivre augmente [Idem et Bakhshi, (1994)]. Cette dernière semble être un paramètre plus utile que la teneur en cuivre seule, puisqu'elle prend en compte les effets de la température de calcination et de la quantité de cuivre présente dans l'échantillon.

II.2 Caractérisations physico-chimiques des catalyseurs x% Cu/Zn-Al (400) 500 après MT1

II.2.1 Diffraction de Rayons X (DRX)

Pour expliquer les performances catalytiques durant la montée 2 (MT2) et mettre en évidence la nécessité d'activer les catalyseurs sous flux réactionnel, plusieurs analyses physico-chimiques telles que la RTP, DRX, TG-ATD et RPE ont été effectuées sur les solides x% Cu/Zn-Al (400) 500 après la montée 1 (MT1) de la réaction de vaporeformage du méthanol. Ces caractérisations aident à déterminer l'état d'oxydation du cuivre obtenu après l'activation des catalyseurs.

La Figure III-28 regroupe les clichés DRX des catalyseurs mentionnés ci-dessus.

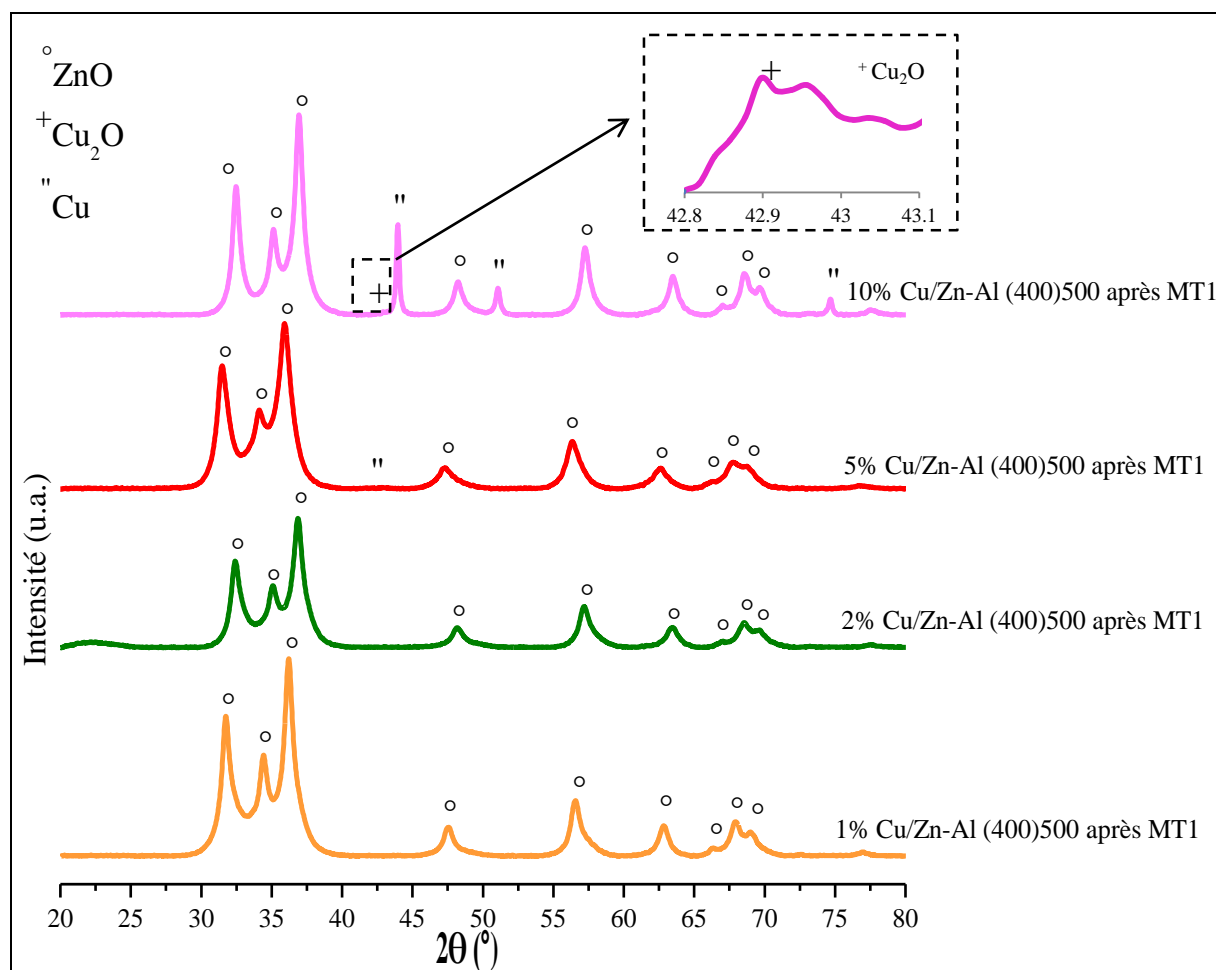


Figure III-28 : Clichés DRX des solides x% Cu/Zn-Al (400) 500 récupérés après la montée 1 (MT1) de la réaction de vaporeformage du méthanol

Pour les catalyseurs à faible teneur en cuivre (1% et 2 % Cu/Zn-Al (400) 500), seule la phase ZnO est détectée (fiche JCPDS n° 36-1451). Aucune forme de cuivre réduit telle que Cu^+ ou Cu^0 n'est observée. Cette absence peut être due à la formation des cristallites de cuivre réduites ayant une petite taille qui échappent à la détection par DRX. Cependant, la Figure III-28 montre la présence de la phase Cu^0 pour le solide 5% Cu/Zn-Al (400) 500. En particulier, le diffractogramme de 10% Cu/Zn-Al (400) 500 révèle la présence de Cu^0 (fiche JCPDS n° 04-0836) et Cu^+ (fiche JCPDS n° 05-0667). En revanche, nous remarquons que les pics correspondants à la phase CuO (fiche JCPDS n° 48-1548) observés avant test n'existent plus. D'après ces résultats, nous supposons que la meilleure performance catalytique observée pour 10% Cu/Zn-Al (400) 500 peut être reliée à la présence simultanée des espèces Cu^+ et Cu^0 dans le milieu réactionnel.

II.2.2 Réduction en Température Programmée (RTP)

Les profils RTP des solides 2, 5 et 10% Cu/Zn-Al (400) 500 obtenus après la montée 1 (MT1) sont présentés sur la Figure III-29. Un pic de consommation d'hydrogène est observé vers 195°C dans le cas de 2% Cu/Zn-Al (400) 500. De même, le profil RTP de 5% Cu/Zn-Al (400) 500 montre la présence d'un pic de réduction à plus basse température (175°C) avec l'apparition d'un faible épaulement sur le côté gauche de ce pic.

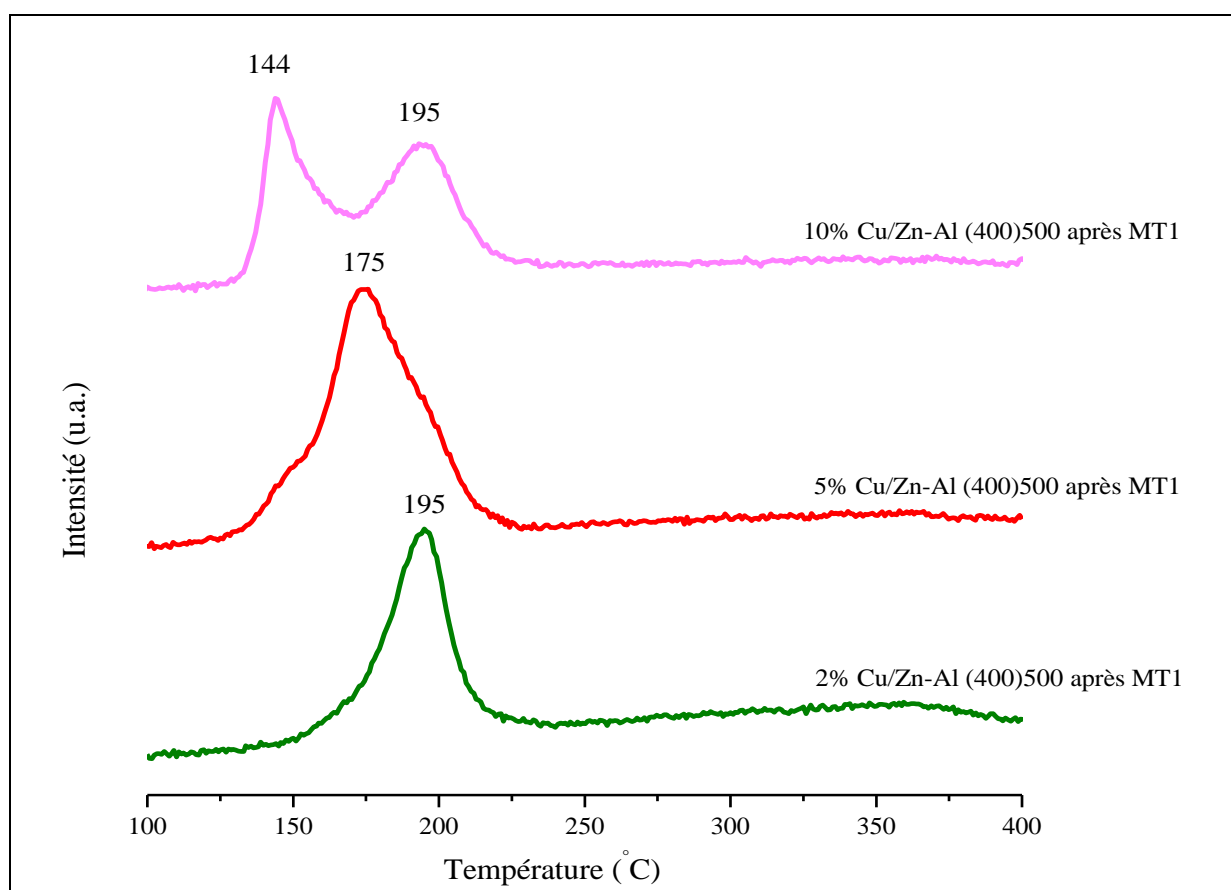


Figure III-29 : Profils RTP des solides x% Cu/Zn-Al (400) 500 récupérés après la montée 1 (MT1) de la réaction de vaporeformage du méthanol

Par ailleurs, deux pics de réduction sont distingués pour l'échantillon 10% Cu/Zn-Al (400) 500. Le premier pic centré à 144°C peut correspondre à la réduction des espèces Cu^{2+} . Or, Certains auteurs attribuent le second pic observé à 195°C à la réduction des espèces Cu_2O [Idem et Bakhshi, (1994)].

Ces analyses RTP corroborent avec les résultats DRX présentés ci-dessus (paragraphe II.2.1) qui ont mis en évidence la présence combinée des espèces Cu^+ et Cu^0 pour ce solide. Cette combinaison n'a pas été observée pour les autres teneurs en cuivre.

II.2.3 Étude par Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)

Afin d'avoir une idée sur l'environnement des espèces de cuivre présentes dans les solides et de suivre l'évolution de l'état d'oxydation, les catalyseurs x% Cu/Zn-Al (400) 500 récupérés de la montée 1 ont été soumis à l'analyse RPE et les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III-30. À titre de comparaison, les profils RPE pour chaque solide avant test ont été additionnés sur la figure.

Pour l'ensemble des solides, les spectres RPE sont composés de deux signaux : hyperfin et isotrope. Après test, les intensités RPE des catalyseurs ayant une faible teneur en cuivre (1% et 2 % Cu/Zn-Al (400) 500) marquent une diminution par rapport à celles observées avant test. Cette diminution peut s'expliquer par la réduction du nombre d'espèces Cu^{2+} isolées sous flux réactionnel durant la montée 1 (MT1). Ainsi, on remarque que les valeurs de $A_{//}$ et $g_{//}$ restent constantes, ceci signifie que les espèces de cuivre se trouvent toujours dans le même environnement (nombre des ligands) qui les entoure avant et après test

En revanche, l'intensité des signaux mesurés pour les catalyseurs 5% et 10% Cu/Zn-Al (400) 500 après test montre des valeurs supérieures à celles obtenues avant test. Or, ces deux solides ont été caractérisés avant test par la formation d'agglomérats moyens ou de grande taille de CuO mise en évidence par RPE (Figure III-25 (page 208) et Tableau III-11 (page 209)). Les particules de CuO agglomérées se réduisent durant le test MT1 en Cu^+ et Cu^0 , ce qui diminue les interactions dipolaires entre les ions Cu^{2+} . Par conséquent, les espèces Cu^{2+} qui ont échappé à la détection par RPE avant test deviennent visibles après test conduisant à une intensité du signal RPE après test supérieure à celle avant test.

D'autre part, le signal à $g_{\text{iso}} = 1,96$, correspondant aux défauts présents dans la structure ZnO, semble être lié à l'activité catalytique des solides. Pour l'ensemble des solides x% Cu/Zn-Al (400) 500, il est observé que l'intensité de ce signal augmente après test MT1 (Figure III-30).

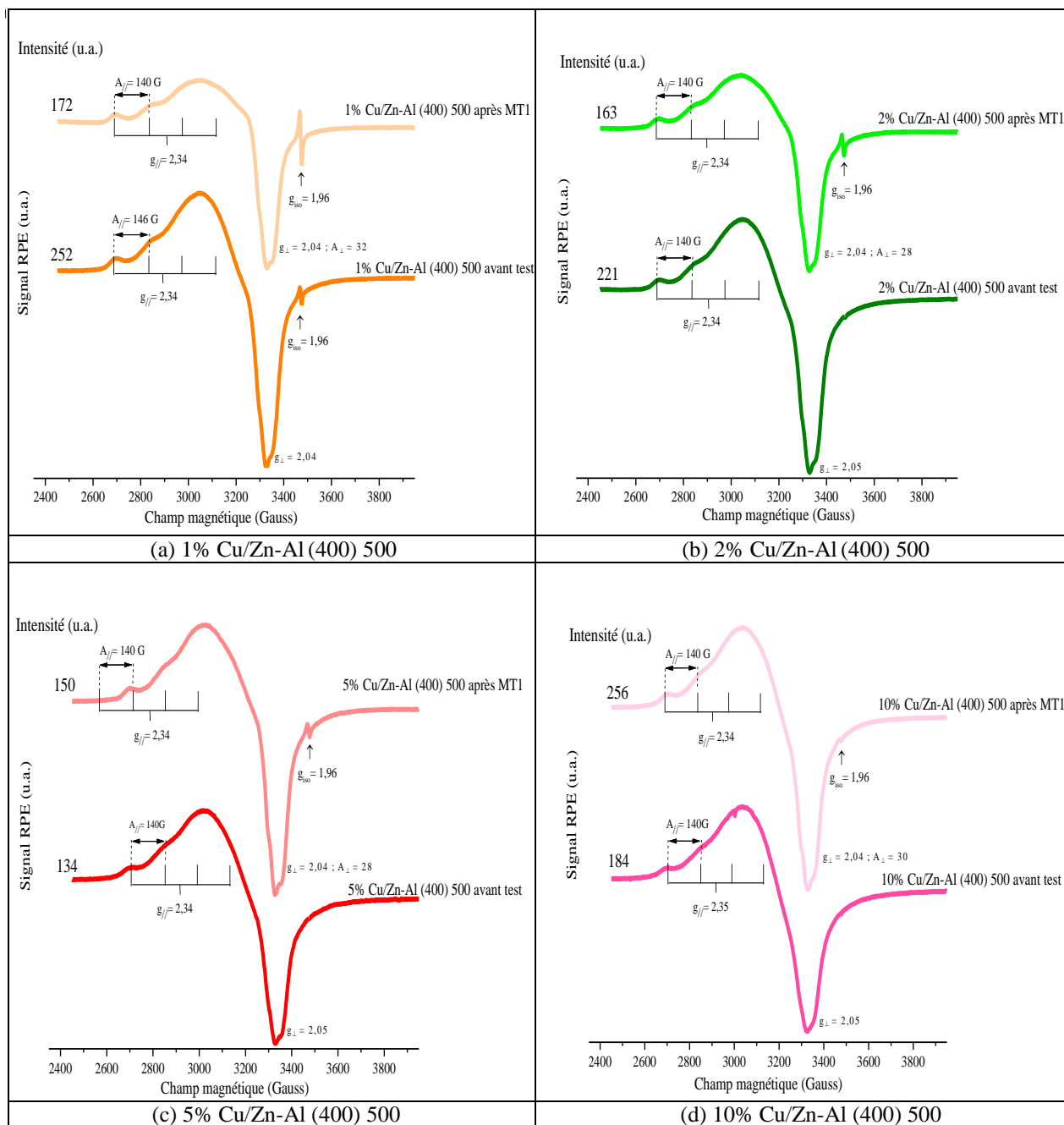


Figure III-30 : Spectres RPE enregistrés à -196°C des solides : (a) 1% Cu/Zn-Al (400) 500, (b) 2% Cu/Zn-Al (400) 500, (c) 5% Cu/Zn-Al (400) 500 et (d) 10% Cu/Zn-Al (400) 500 avant test et après test (montée 1)

II.2.4 Analyses thermiques (ATD-ATG)

Dans le but de consolider les résultats RTP et DRX, le catalyseur 10% Cu/Zn-Al (400) 500 a été analysé par ATD-ATG et la courbe obtenue est illustrée sur la Figure III-31. La perte de masse (3,29 %) observée entre 20° et 180°C peut correspondre au départ des molécules d'eau adsorbées à la surface du catalyseur. Ensuite, nous observons deux faibles gains de masse entre 180° et 400°C qui peuvent être attribués à l'oxydation de différentes espèces de cuivre, telles que Cu^+ et Cu^0 . Cette observation rejoint les résultats DRX et RTP concernant ce catalyseur.

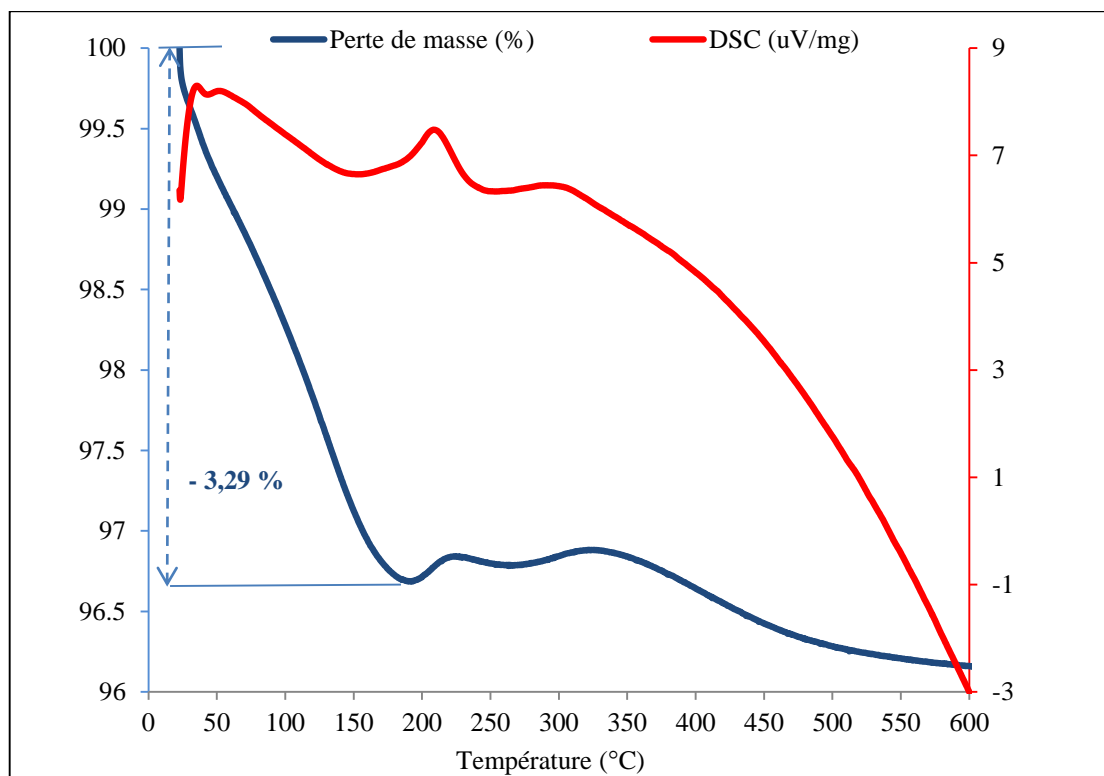


Figure III-31 : Courbes ATD et TG du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (400) 500 après MT1 du test de vaporeformage du méthanol

Les résultats des caractérisations de nos catalyseurs imprégnés corroborent certaines observations obtenues par des chercheurs qui ont discuté la nécessité d'avoir une période d'induction suffisante pour que les catalyseurs deviennent actifs. Dans le cas de nos catalyseurs, nous pouvons supposer que les espèces Cu^+ et Cu^{2+} présentes au début de la montée 1 (à 200°C) n'étaient pas suffisamment actives pour initier la conversion du méthanol. Or, au cours de cette montée (période d'induction), les particules de CuO peuvent se réduire en Cu^0 et/ou Cu^+ , ainsi qu'une fraction de Cu^0 peut se ré-oxyder en Cu^+ en présence de CO_2 et H_2O (agents oxydants). Ces phénomènes permettent d'expliquer les bonnes conversions du méthanol observées en montée 2 pour les solides x% Cu/Zn-Al (400) 500 (voir les détails dans la publication IJHE : Hammoud et al., (2015)).

II.3 Tests catalytiques des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (400) 600 et x% Cu/Zn-Al (500) 500

Après avoir étudié les performances des catalyseurs x% Cu/Zn-Al (400) 500 dans la réaction de vaporeformage du méthanol, nous avons trouvé que le 10% Cu/Zn-Al (400) 500 joue le rôle du meilleur catalyseur dans cette série. Cependant, nous avons testé les autres solides préparés, x% Cu/Zn-Al (400) 600 et x% Cu/Zn-Al (500) 500, dans le vaporeformage du méthanol afin d'examiner l'effet de la température de calcination du support et de l'échantillon sur l'ordre catalytique. Pour chaque teneur en cuivre, les courbes de taux de conversion en fonction de température de la réaction sont présentées dans la Figure III-32. De plus, les valeurs de conversion du méthanol et les compositions gazeuses envers les différents produits gazeux issus de la réaction sont résumées dans le Tableau III-14.

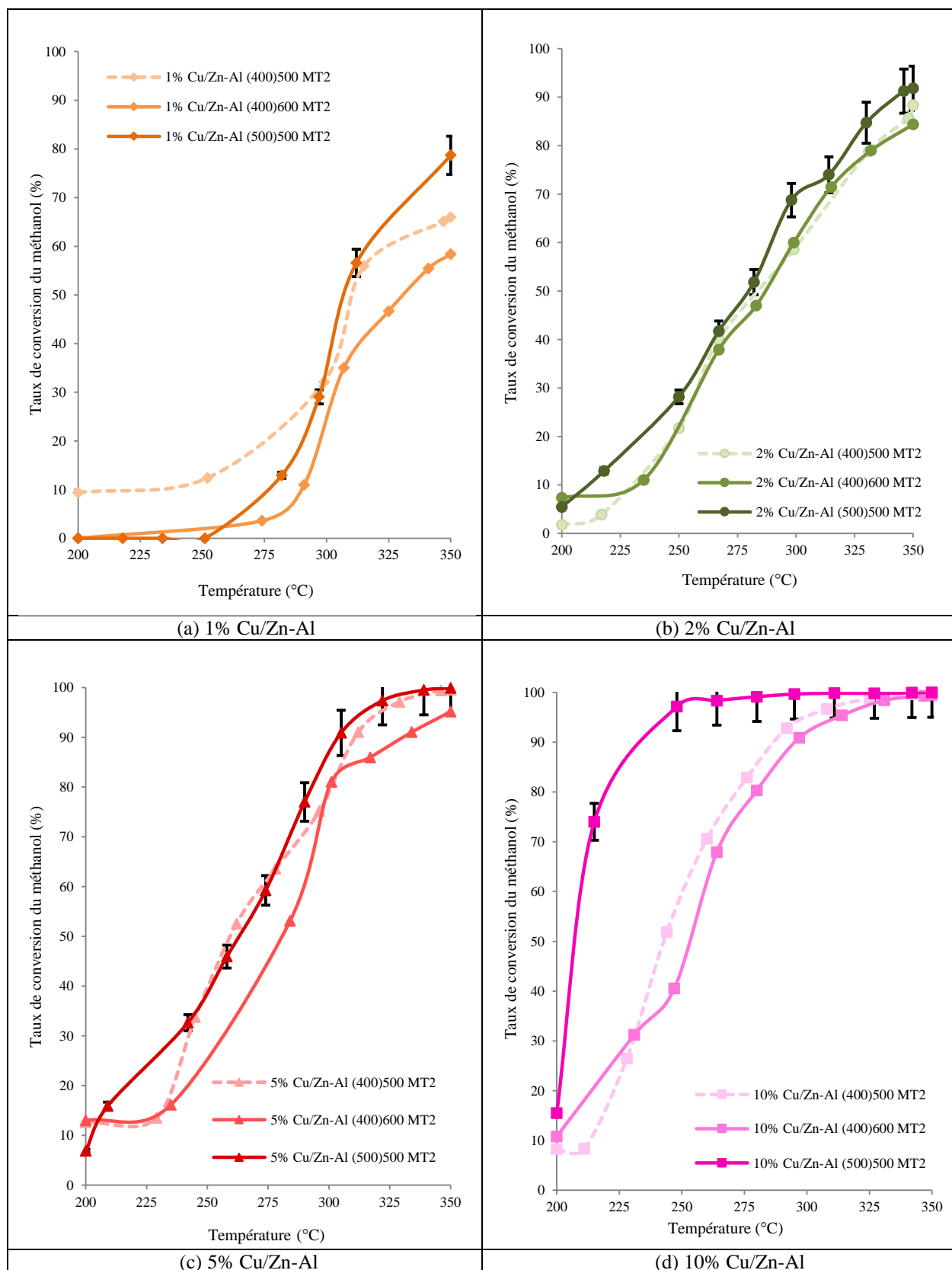


Figure III-32 : Évolution du taux de conversion du méthanol en fonction de la température de réaction en présence des solides x% Cu/Zn-Al (400) 600 et x% Cu/Zn-Al (500) 500 et pendant la montée 2 (MT2) [(a) 1% Cu/Zn-Al, (b) 2% Cu/Zn-Al, (c) 5% Cu/Zn-Al et (d) 10% Cu/Zn-Al]

Tableau III-14 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 2 (MT2) de vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs x% Cu/Zn-Al (400) 600 et x% Cu/Zn-Al (500) 500

Catalyseurs	Dispersion avant test (%)	T (°C)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	Conversion (%)	Bilan carbone
Tests catalytiques en présence de x% Cu/Zn-Al (400) 600							
1% Cu/Zn-Al 400(600) MT2	28,06	200	--	--	3,98	--	1
		250	23,72	--	73,90	6,52	1
		300	23,70	0,13	75,02	35,09	1
		350	24,18	0,27	75,01	58,36	1
2% Cu/Zn-Al 400(600) MT2	32,68	200	20,32	--	62,95	7,33	0,97
		250	23,29	--	74,61	37,91	0,93
		300	24,13	0,09	75,17	59,98	1
		350	24,08	0,53	74,92	84,39	1
5% Cu/Zn-Al 400(600) MT2	19,12	200	21,55	--	72,82	12,97	0,94
		250	22,83	--	75,62	40,24	0,84
		300	24,07	0,20	75,37	81,02	0,88
		350	23,94	0,67	75,02	95,13	0,82
10% Cu/Zn-Al 400(600) MT2	9,03	200	20,02	--	75,10	10,82	1
		250	24,16	--	75,24	40,51	1
		300	24,07	0,29	75,38	90,88	1
		350	22,56	1,20	76,21	99,49	0,86
Tests catalytiques en présence de x% Cu/Zn-Al (500) 500							
1% Cu/Zn-Al 500(500) MT2	19,57	200	--	--	6,42	--	0,98
		250	--	--	20,33	--	0,61
		300	23,65	0,42	74,73	29,08	1
		350	24,44	0,37	75,00	78,72	1
2% Cu/Zn-Al 500(500) MT2	26,33	200	--	--	5,79	5,45	0,96
		250	23,09	--	75,10	28,19	0,93
		300	24,06	0,14	75,19	68,77	0,94
		350	24,12	0,49	75,19	91,81	0,98
5% Cu/Zn-Al 500(500) MT2	19,02	200	22,00	--	72,56	6,89	1
		250	24,71	0,09	74,57	45,92	1
		300	24,96	0,40	74,36	90,86	1
		350	24,60	1,13	74,24	99,88	1
10% Cu/Zn-Al 500(500) MT2	10,82	200	23,80	--	75,19	15,47	1
		250	23,81	0,39	75,64	97,15	0,89
		300	24,33	1,17	74,48	99,65	1
		350	22,74	4,66	72,56	99,97	1

Pour le catalyseur 1% Cu/Zn-Al supporté et calciné à différentes températures, la comparaison des courbes de conversion (Figure III-32 (a)) permet d'établir le classement suivant en termes de performance catalytique :

1% Cu/Zn-Al (500) 500 > 1% Cu/Zn-Al (400) 500 > 1% Cu/Zn-Al (400) 600

Les valeurs du bilan carbone du solide 1% Cu/Zn-Al (400) 600 sont égales à 1 quelle que soit la température de la réaction, tandis que celles de 1% Cu/Zn-Al (500) 500 sont inférieures à 1 à basses températures (200° et 250°C) (Tableau III-14) révélant la présence des sous-produits adsorbés à la surface de ce dernier solide. Parallèlement, nous remarquons d'après les résultats que le classement d'ordre fourni pour le 1% Cu/Zn-Al peut s'appliquer pour chacune des autres teneurs en cuivre : 2, 5 et 10% (Figures III-32 (b), (c) et (d)). Néanmoins, il est observé que les solides imprégnés (500) 500 produisent plus de CO que les (400) 600 à hautes températures. En général, la formation de CO peut être due à la réaction inverse de gaz à l'eau (R-GWS) qui se déroule au-delà de 300°C. La variation de la quantité de CO peut être liée au nombre d'espèces Cu^+ présentes dans le milieu réactionnel qui sont capables d'adsorber le CO à leurs surfaces et de le transformer en CO_2 .

Les résultats de RTP présentés dans le paragraphe I.4.7 (page 210) ont montré que la température de calcination du support conditionne également la nature et la réductibilité des espèces de cuivre. Une calcination préalable du support à 400° et 500°C permet d'obtenir après reconstruction des espèces de cuivre bien dispersées sur le solide et facilement réductibles. Pour l'échantillon 10% Cu/Zn-Al (500) 500, les espèces de cuivre se réduisent à des températures plus basses que celles observées pour les autres solides. Ceci peut interpréter la meilleure activité catalytique obtenue pour cet échantillon parmi tous les solides (Tableau III-14). Dès la température 250°C, la conversion du méthanol s'emballe à 97,15 % avec une composition gazeuse de 75,64 % pour l' H_2 et de 0,39 % pour le CO. À 350°C, le taux de conversion atteint 99,97 % et la composition gazeuse de CO s'élève à 4,66 %. Cette production de CO peut être causée par la présence des faibles interactions entre les espèces de cuivre et de zinc, par conséquent une réduction plus facile des ions Cu^{2+} et Cu^+ en Cu^0 s'impose, ceci diminue le nombre de sites actifs constitués d'ions Cu^+ pour convertir le CO en CO_2 et favorise la réaction inverse de gaz à l'eau conduisant à une augmentation de CO. Avec le 10% Cu/Zn-Al (500) 500, nous pouvons obtenir une conversion très élevée entre 250° et 300°C avec une faible quantité de CO sans être obligé de chauffer à plus haute température, ceci présente un gain d'énergie.

Après la montée 1 (MT1) du test de vaporeformage du méthanol, le catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 a été caractérisé par différentes techniques telles que RTP, DRX...pour pouvoir expliquer et comprendre sa meilleure performance catalytique.

II.3.1 Caractérisations physico-chimiques du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 après MT1

II.3.1.1 DRX du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 après test

La Figure III-33 présente les diffractogrammes de l'échantillon 10% Cu/Zn-Al (500) 500 avant et après test MT1. Les clichés DRX obtenus ne sont pas similaires, ceci met en évidence la présence de modifications des phases durant le test. Les phases CuO (fiche JCPDS n° 48-1548) et ZnO (fiche JCPDS n° 36-1451) ont été détectées avant test. Après réaction catalytique, les pics de diffraction correspondants aux espèces CuO disparaissent et laissent la place aux espèces de cuivre réduites telle que le Cu^0 (fiche JCPDS n° 04-0836) et Cu^+ (fiche JCPDS n° 05-0667).

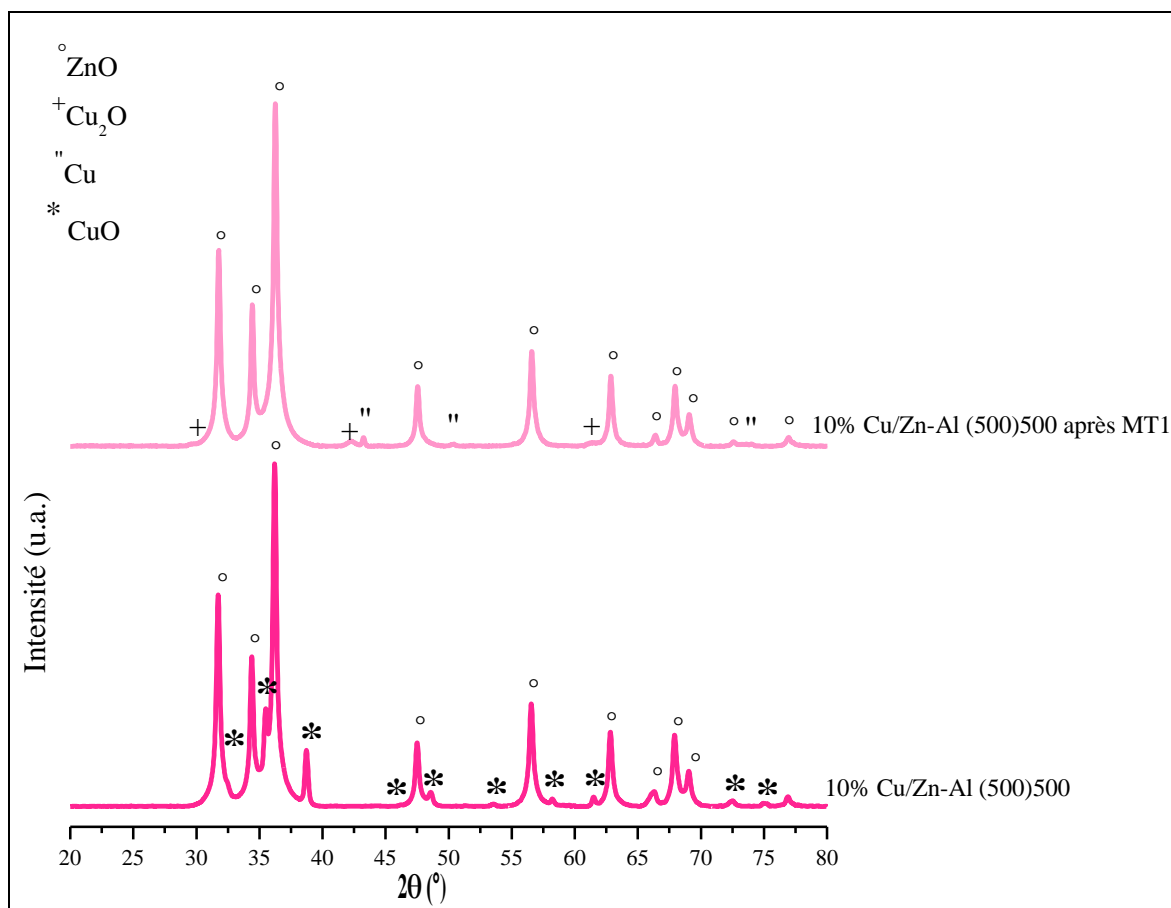


Figure III-33 : Comparaison des diffractogrammes du solide 10% Cu/Zn-Al (500) 500 avant et après test
 °: ZnO (36-1451), +: Cu₂O (05-0667), '': Cu (04-0836) et *: CuO (48-1548)

II.3.1.2 Étude en réduction en température programmée du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 après test

Afin d'étudier l'effet de réduction, une analyse RTP de 10% Cu/Zn-Al (500) 500 après test a été réalisée. Le profil RTP de ce solide est présenté sur la Figure III-34. La quantité d'hydrogène consommée pour la réduction du catalyseur frais est de 1818 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ jusqu'à 350°C (Tableau III-11). Après avoir effectué la montée 1 (MT1), la quantité d'hydrogène consommée est de 1082 $\mu\text{mol.g}^{-1}$. Ceci montre qu'une partie des espèces de cuivre a été réduite au cours de la réaction de vaporeformage du méthanol. Le profil RTP du catalyseur après test MT1 montre la présence de deux signaux, le premier est à 150°C et le second à 170°C. Ces deux pics peuvent correspondre à la réduction de CuO en Cu⁺ et Cu⁰. Cette observation confirme les résultats de DRX présentés ci-dessus. En comparant les profils RTP des solides 10% Cu/Zn-Al (400) 500 (Figure III-29 page 218) et 10% Cu/Zn-Al (500) 500 après MT1, il semble que la séparation entre les deux pics de réduction est moins flagrante dans le cas de 10% Cu/Zn-Al (500) 500. Ceci montre que les pourcentages des espèces de cuivre réduits diffèrent entre les solides selon la température de calcination du support et de l'échantillon.

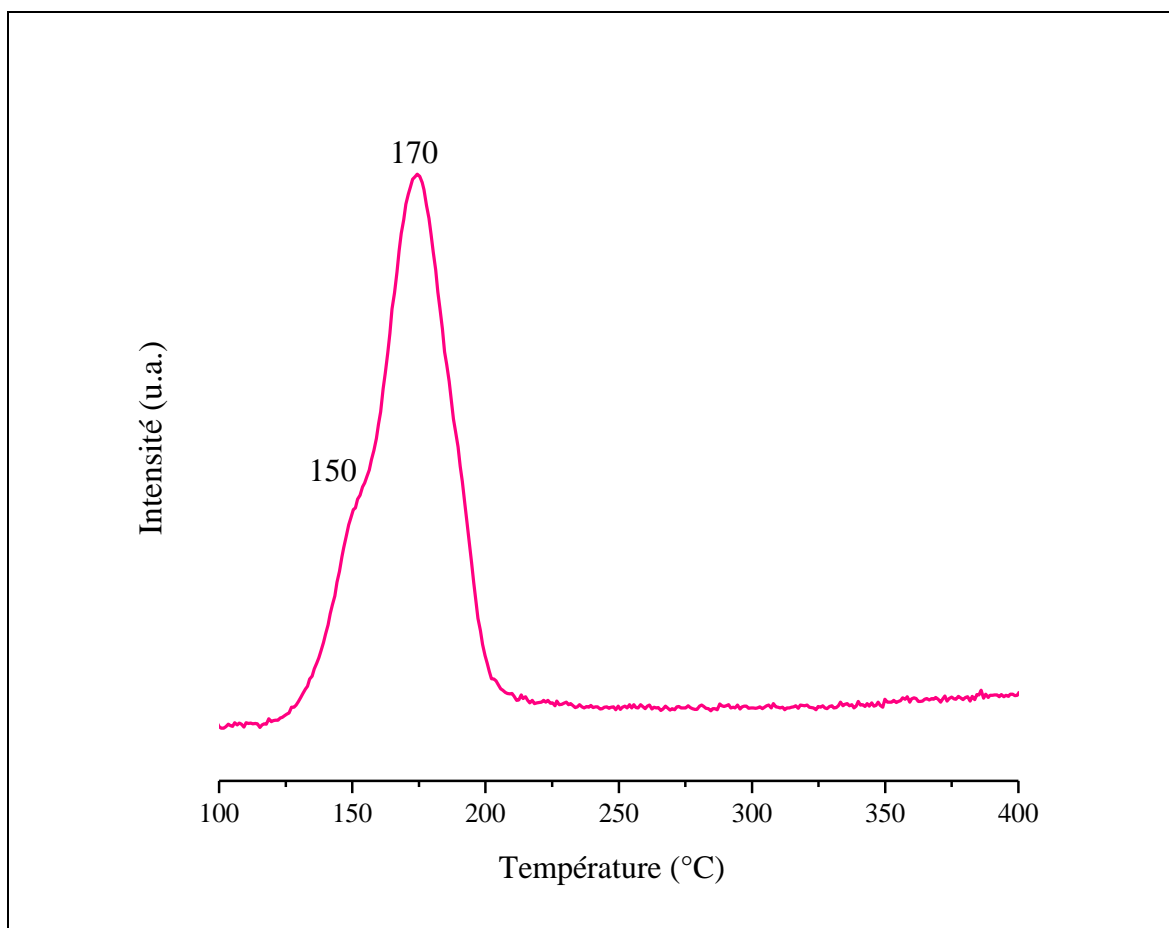


Figure III-34 : Profil de RTP du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 après test montée 1 (MT1)

II.4 Tests catalytiques des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (600) 500

La Figure III-35 regroupe les taux de conversion du méthanol en fonction de température de la réaction en présence des catalyseurs x% Cu/Zn-Al (600) 500 et le Tableau III-15 résume les valeurs de conversion et les pourcentages des compositions gazeuses. Selon les résultats des tests de la montée 2 (MT2), les valeurs de conversion obtenues pour le solide 15% Cu/Zn-Al (600)500 sont supérieures à celles de 10% Cu/Zn-Al (600)500. L'augmentation de la quantité de cuivre imprégné dans le solide améliore la conversion du méthanol. Ceci rejoint les résultats de DRX (Figure III-19 page 199) et de RPE (Tableau III-11 page 209) qui ont mis en évidence une meilleure cristallisation de la phase CuO ainsi qu'une formation des grosses particules de cet oxyde pour le solide 15% Cu/Zn-Al (600) 500. Par contre, la production de CO pour le 15% Cu/Zn-Al (600) 500 semble être deux fois plus importante que celle de 10% Cu/Zn-Al (600) 500 (Tableau III-15).

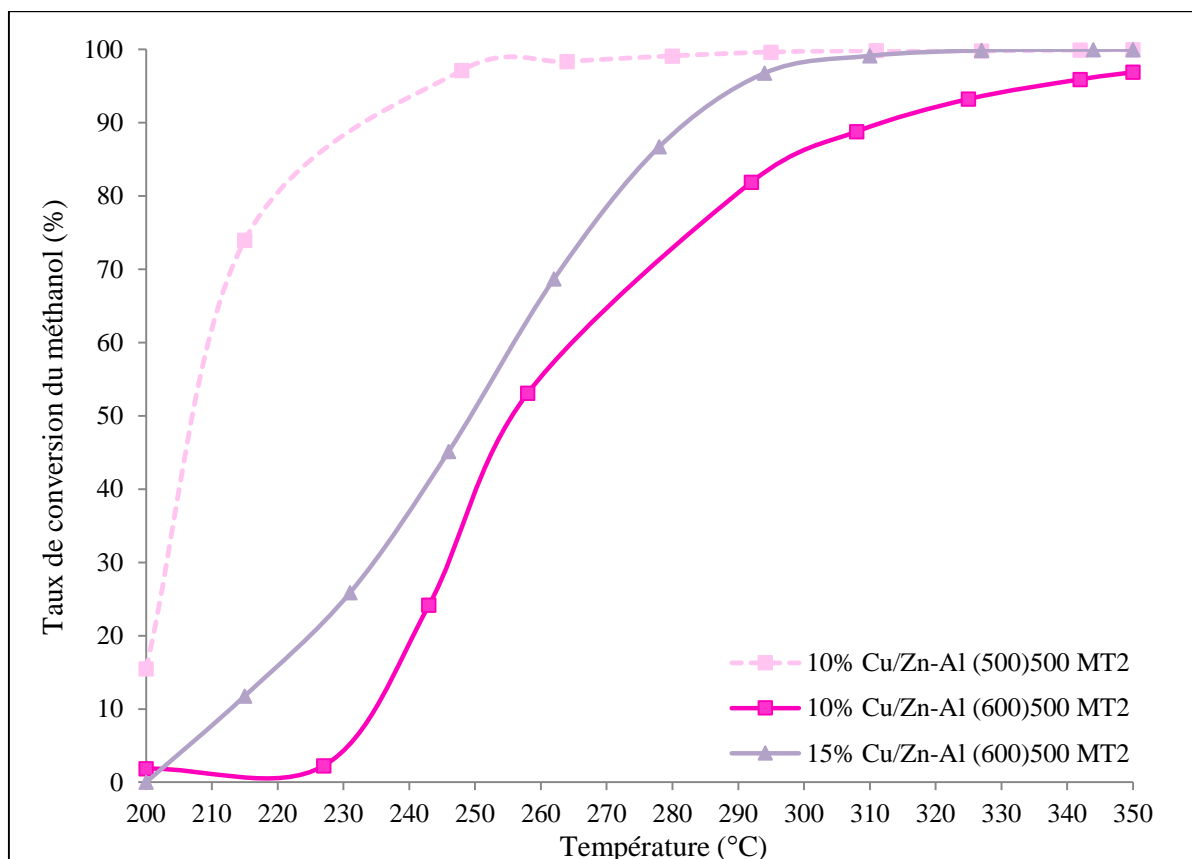


Figure III-35 : Évolution de taux de conversion de méthanol en fonction de la température en présence des solides x % Cu/Zn-Al (600) 500 pendant la montée 2 (MT2)

Tableau III-15 : Conversion du méthanol et compositions gazeuses (%) obtenues à différentes températures pendant la montée 2 (MT2) du vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs x% Cu/Zn-Al (600) 500

Catalyseurs	T (°C)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	Conversion (%)	Bilan carbone
10% Cu/Zn-Al 400(600) MT2	200	22,71	--	73,10	1,87	1
	250	24,06	--	74,76	24,18	1
	300	24,96	0,28	74,44	88,80	1
	350	24,02	0,90	75,03	96,9	0,96
15% Cu/Zn-Al 400(600) MT2	200	23,13	--	75,19	--	1
	250	24,26	0,09	76,89	45,16	1
	300	24,55	0,51	74,79	96,78	1
	350	24,04	1,8	74,16	99,98	1

Afin d'étudier l'influence de la température de calcination du support ZnO sur le comportement catalytique, la courbe de conversion du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 a été additionnée sur la Figure III-35. Ce dernier solide se montre le plus performant par rapport aux deux autres. Donc, la calcination du zinc à 500°C est suffisante pour engendrer un oxyde qui joue le rôle d'un support stable et sur lequel s'imprègne le cuivre.

II.5 Identification des produits intermédiaires du vaporeformage du méthanol

Pour mieux cerner les différents sous-produits de la réaction du vaporeformage du méthanol, un couplage du test catalytique en présence de 10% Cu/Zn-Al (500) 500 avec le spectromètre de masse (SM) a été réalisé. Lors de ce couplage, nous avons vu qu'une multitude de réactions secondaires se produit au cours de vaporeformage du méthanol, donnant lieu à la formation de formaldéhyde (HCHO), d'acide formique (HCOOH) et de formiate de méthyle (CH₃OCHO). Un mécanisme regroupant l'ensemble des réactions et des étapes intermédiaires a été proposé précédemment dans le chapitre 2. En général, la nature de ce mécanisme est souvent complexe et l'adoption d'un mécanisme universel est difficile à cause de l'insertion de différentes étapes élémentaires connues ou inconnues. La Figure III-36 présente le suivi de la GC pour les produits principaux de la réaction (H₂, CO et CO₂) et de la SM pour les produits intermédiaires décrits ci-dessus.

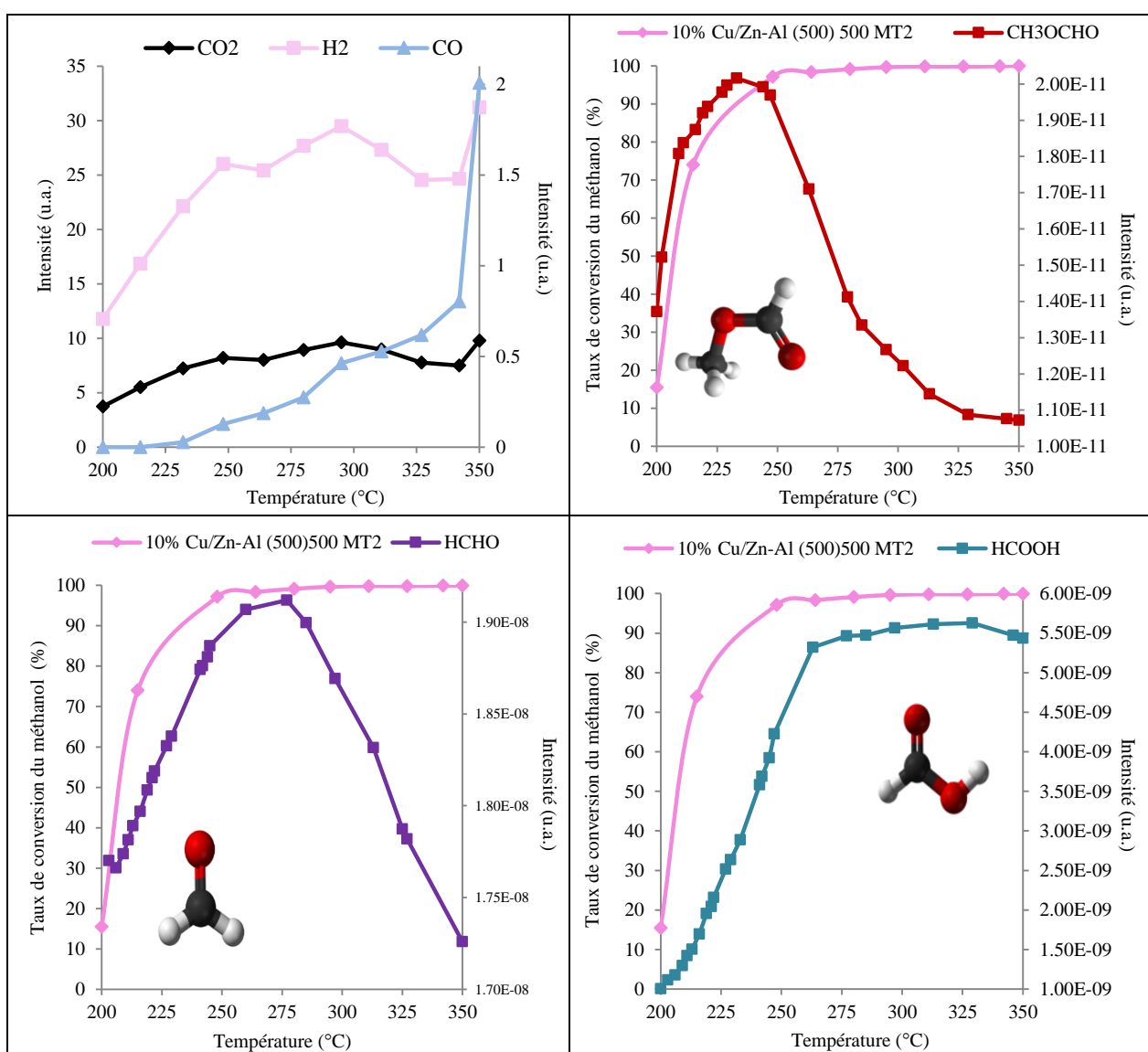


Figure III-36 : Évolution de produits secondaires au cours de la montée 2 du vaporeformage du méthanol en présence du solide 10% Cu/Zn-Al (500) 500

Selon la Figure III-36, le formiate de méthyle est déjà présent à 200°C. Nous remarquons que cette quantité croît avec l'augmentation de température de la réaction jusqu'à atteindre un maximum à 233°C, ensuite elle diminue progressivement. L'allure de la courbe du formaldéhyde se montre ascendante entre 200° et 280°C puis descendante au-delà de cette dernière température. Par ailleurs, la production de l'acide formique semble être lente au début de la montée de température. À 260°C, la quantité d'acide formique produite est de $5,3 \times 10^{-11}$, cette dernière reste presque stable jusqu'à 350°C.

En ce qui concerne les produits principaux de la réaction, il est bien évident que le CO se produit en faibles quantités à basses températures entre 230° et 280°C. Au-delà de 290°C, la courbe caractérisant le CO augmente brutalement, ceci peut être dû à la réaction inverse de gaz à l'eau qui se déroule entre 300° et 350°C. Les courbes des deux autres produits restants (CO₂ et H₂) montrent une augmentation perpétuelle en fonction de la température. Ces analyses sont presque similaires à celles rencontrées pour les catalyseurs massiques.

II.6 Étude catalytique par infrarouge operando en présence du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500

Après avoir déterminé les produits intermédiaires possibles de se former durant le test catalytique, le catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 a été choisi pour suivre la réaction du vaporeformage du méthanol en réflexion diffuse afin de mieux comprendre la réaction catalytique et d'obtenir des éclaircissements sur les phénomènes d'adsorption et de la formation éventuelle de produits secondaires. La Figure III-37 présente deux séries des spectres IR enregistrés en fonction de la température selon les étapes opératoires citées dans l'annexe 1; la première correspond à la montée 1 du test (Figure III-37 (a)) et la seconde désigne la montée 2 (après la période d'induction) (Figure III-37 (b)).

Les principales attributions des bandes de vibration obtenues lors de cette analyse infrarouge operando sont reportées dans le Tableau III-16. Lors de la montée 1 (MT1), l'adsorption du méthanol à la surface du catalyseur est caractérisée par les bandes de vibration situées entre 2976 et 2870 cm⁻¹. L'adsorption observée à 2976 cm⁻¹ est attribuée à la vibration des liaisons C-H des groupements méthoxy (R-OCH₃) [Larrubia Vargas et al. (2007)]. La bande située à 2938 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation C-H de molécules du méthanol chimiquement adsorbées [Zeng-zhu et al., (2012)]. En outre, les bandes visibles à 2870 et 2829 cm⁻¹ peuvent être attribuées à la vibration antisymétrique C-H des espèces méthylates (CH₃O⁻) adsorbées sur des sites actifs de cuivre [Zeng-zhu et al., (2012)]. L'ensemble de ces bandes reste visible jusqu'à la température de 296°C. D'autre part, nous observons une bande de vibration vers 2355 cm⁻¹ à 231°C, celle-ci est attribuée aux espèces CO₂ adsorbées sur des ions Al³⁺.

Les bandes de vibration dont les nombres d'onde sont centrés à 1585 et 1350 cm⁻¹ révèlent la présence des espèces hydrogénocarbonates et carbonates mono-dentés, respectivement [Sergent, (2003)]. Ainsi, la liaison C=O relative au formaldéhyde (HCHO) est mise en évidence par la bande de vibration visible à 1473 cm⁻¹.

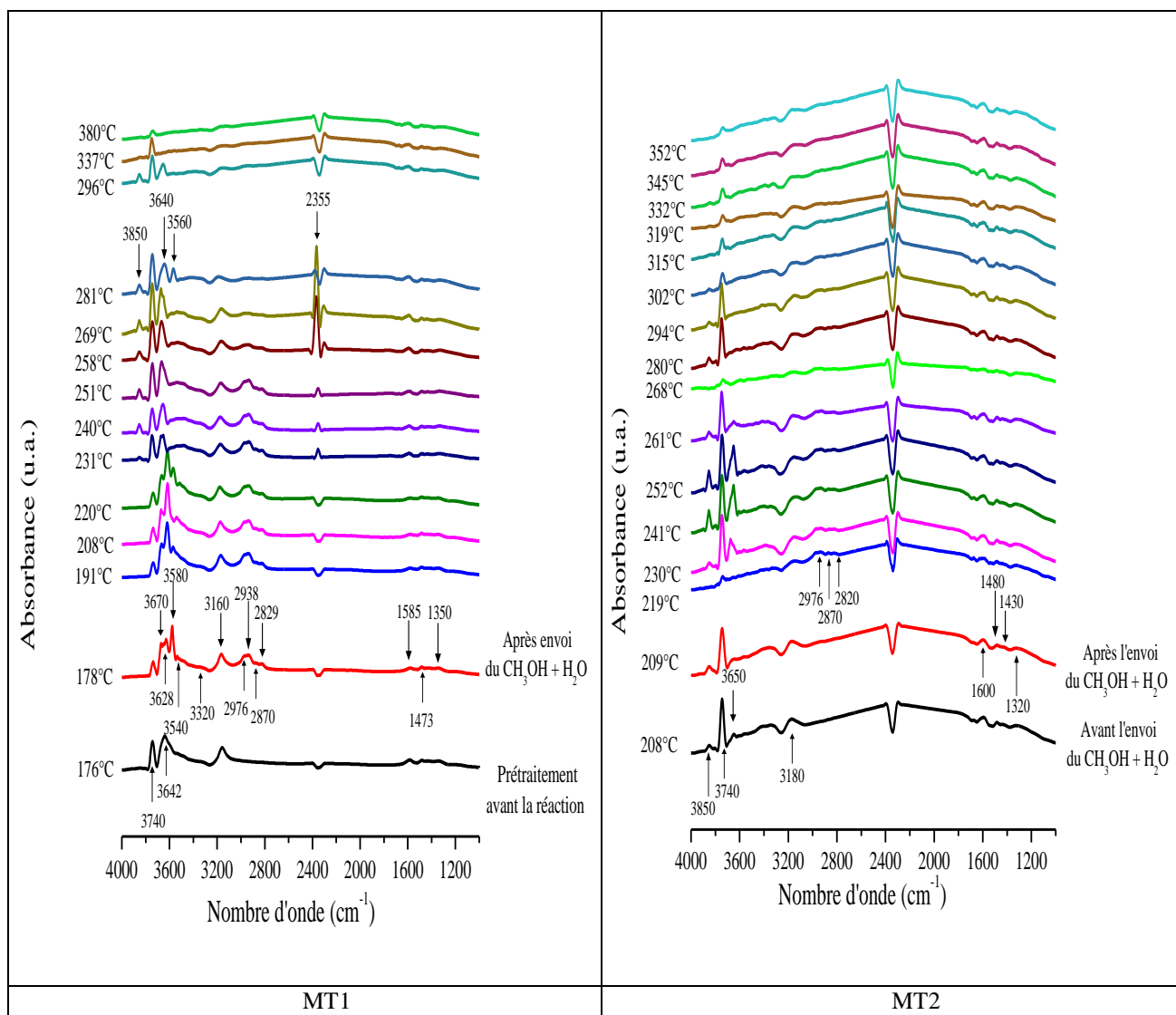


Figure III-37 : Suivi du test catalytique de vaporeformage du méthanol par IR operando en présence du catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 [(a) MT1 et (b) MT2]

Tableau III-16 : Bandes de vibration obtenues lors d'un suivi IR operando du test de vaporeformage du méthanol en présence de 10% Cu/Zn-Al (500) 500

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions correspondantes
3540	Liaisons Al-OH en interfeuillelet
3580	Liaisons Cu-OH et/ou Zn-OH
2976	Vibration d'élongation C-H des groupements méthoxy (R-OCH ₃)
2938	Vibration d'élongation C-H de molécules du méthanol chimiquement adsorbées
2870 et 2829	Vibration antisymétrique C-H des espèces méthylates (CH ₃ O ⁻) adsorbées sur des sites actifs de cuivre
1585	Vibrations correspondantes aux espèces hydrogénocarbonates
1473	Liaison C=O relative au formaldéhyde (HCHO)
1350	Vibrations correspondantes aux espèces carbonates mono-dentés

Durant la montée 2 (MT2), les spectres IR enregistrés présentent des bandes similaires à celles détectées durant la montée 1. Sachant que l'acide formique est un composé difficile à être détecté à cause de sa volatilité et sa décomposition, la bande de faible intensité observée à 1430 cm^{-1} met en évidence la présence de cet acide durant le test catalytique [Nakamoto, (1987)]. La bande visible à 1480 cm^{-1} caractérise la vibration de déformation des groupements CH_3 [Shido et Iwasawa, (1993)] [Bandara et al., (1996)].

Contrairement aux catalyseurs massiques, les bandes de vibration caractérisant l'adsorption sur les ions Cu^+ et/ou Cu^0 ne sont pas détectées par IR operando. À cause des similitudes des résultats IR operando entre les solides massiques et supportés, nous pouvons constater que le mécanisme réactionnel proposé dans le chapitre 2 pour les catalyseurs massiques peut s'appliquer sur les catalyseurs imprégnés. Notons que nous avons pu observer l'acétone comme produit intermédiaire pendant le suivi du test catalytique par IR diffuse, ce composé n'a pas été détecté durant le test catalytique. Ceci peut s'expliquer par les différences présentes dans les conditions thermiques du test catalytique et de l'IR operando (chauffage, vitesse de la montée..).

Conclusion de la partie II

Nous avons montré que l'imprégnation d'un oxyde issu de la calcination d'une structure hydrotalcite avec une solution aqueuse contenant du nitrate favorise la recristallisation par « effet mémoire ». Ce phénomène dépend à la fois de la solution imprégnée, de la méthode d'imprégnation ainsi que de la température de calcination de l'oxyde utilisé comme un support pour l'imprégnation. Le rétablissement de la phase hydrotalcite a été mis en relief par différentes techniques DRX, TG/ATD, MEB et IR. En outre, la calcination des solides imprégnés x% Cu/Zn-Al (T) 500-600 détruit la structure hydrotalcite et génère des catalyseurs ayant un potentiel élevé pour la production d'hydrogène dans la réaction du vaporeformage du méthanol.

Les résultats des tests catalytiques indiquent que, parmi tous les solides, le 10% Cu/Zn-Al (500) 500 est le catalyseur le plus actif dans la réaction. De plus, nous avons observé que la conversion du méthanol en présence des solides imprégnés dépend de la teneur du cuivre imprégnée et de la réductibilité des espèces de cuivre plutôt que de la dispersion de cuivre à la surface du solide. En revanche, la dispersion semble influencer les compositions gazeuses des produits de la réaction telle que la formation de CO. Pour cela, il est nécessaire de trouver un compromis entre la dispersion et la réductibilité des espèces de cuivre pour avoir une bonne activité catalytique avec une faible production de CO. Par ailleurs, les caractérisations physico-chimiques des solides après test MT1 confirment que l'activation des solides dépend de la présence d'espèces Cu_2O et Cu^0 avec la possibilité d'avoir des ions Cu^{2+} restants [Idem et Bakhshi, (1994)]. En addition, l'activité du catalyseur s'améliore en présence des grosses particules de CuO qui se réduisent en Cu_2O .

Les sous-produits HCOOH , HCHO et CH_3OCHO sont formés au cours de la réaction de vaporeformage du méthanol. Nous avons proposé un mécanisme réactionnel en accord avec nos résultats. À ce jour, il n'existe pas un accord universel dans la littérature sur les étapes intermédiaires impliquées dans cette réaction.

PARTIE III : Comparaison entre les catalyseurs massiques et supportés

La Figure III-38 reprend les taux de conversion du méthanol ainsi que la quantité produite de CO (en pointillé sur la Figure) en fonction de la température pour le catalyseur massique $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 (39,56 % de CuO) et ceux supportés 5% et 10% Cu/Zn-Al (500) 500. Il est observé que le catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 montre une meilleure performance vis-à-vis du vaporeformage du méthanol que le catalyseur massique $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 et ceci en dépit d'une teneur plus faible en cuivre. Mais ce dernier préparé par voie hydrotalcite reste meilleur par rapport au catalyseur 5% Cu/Zn-Al (500) 500.

Ainsi, les résultats montrent que la quantité de CO formée en présence du solide 10% Cu/Zn-Al (500) 500 est plus élevée par rapport aux deux autres catalyseurs. Ceci peut s'interpréter par le nombre d'espèces réduites Cu^+ et Cu^0 formées au cours de la réaction du vaporeformage du méthanol, puisque ces dernières jouent un rôle dans l'équilibre WGS-RWGS qui contribue à la formation de CO à hautes températures. Or, nous avons montré que le nombre des sites actifs Cu^+ présent pour 10% Cu/Zn-Al (500) 500 est inférieur à celui de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500, ceci réduit l'adsorption de CO à la surface de Cu^+ et par conséquent la transformation de CO en CO_2 . Suite à cette comparaison, il est donc plus intéressant du point de vue énergétique et économique de travailler avec un catalyseur supporté renfermant une faible quantité en cuivre.

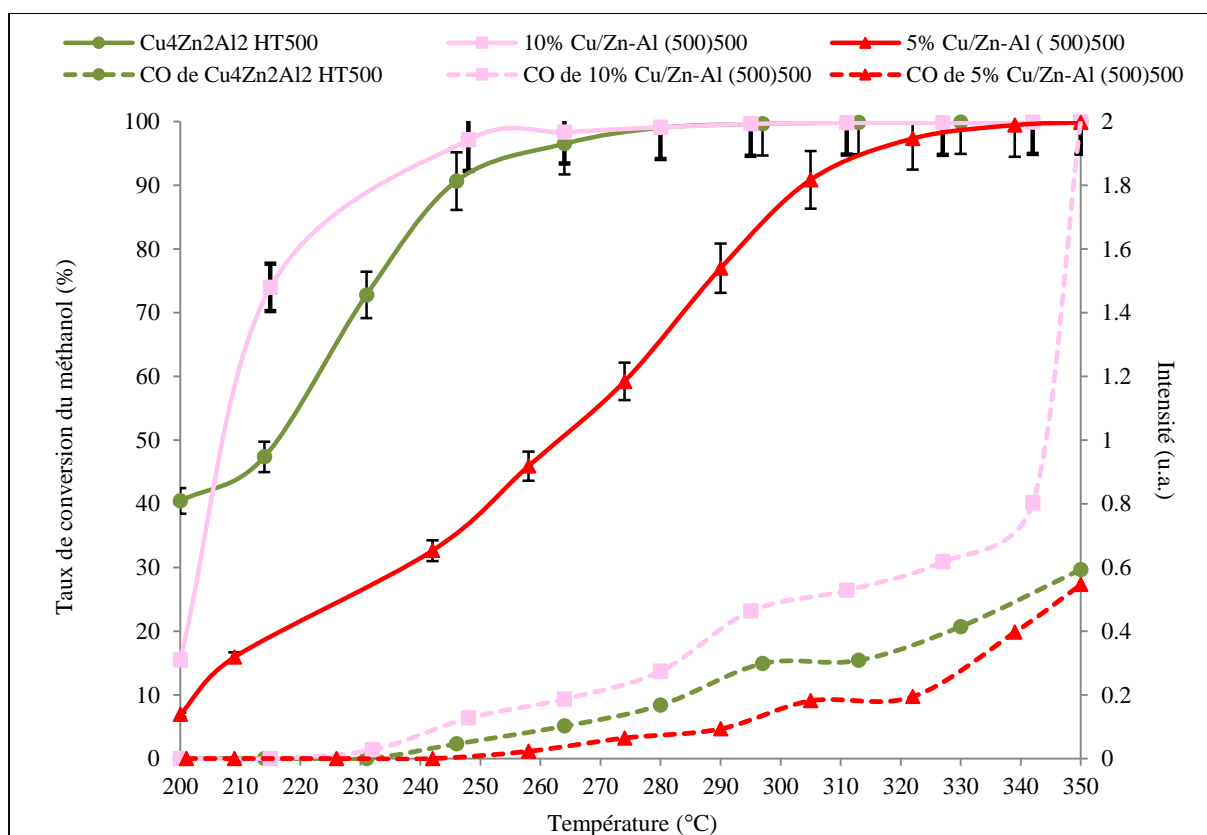


Figure III-38 : Comparaison de la conversion du méthanol en fonction de la température en présence des catalyseurs $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 et 10% Cu/Zn-Al (500) 500

Bibliographie du Chapitre 3

A

- Andres Verges M.**, Mifsud A., Serna C. J., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86 (1990) 959
Avrami M., *Journal of Chemical Physics*, 7 (1939) 1103
Ashrafi A., Jagadish C., *Journal of Applied Physics*, 102 (2007) 071101

B

- Bandara A.**, Kubota J., Wada A., Domen K., Hirose C., *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 14962
Behrens M., Kasatkin I., Kühl S., Weinberg G., *Chemistry of Materials*, 22 (2010) 386
Busca G., In: Jackson S. D., Hargreaves J. S. J., editors. Metal oxide catalysis, volume 1, Wiley-VCH, (2009) 95

C

- Cavani F.**, Trifirò F., Vaccari A., *Catalysis Today*, 11 (1991) 173
Courty P., Marcilly C., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 16 (1983) 485

E

- Elizabeth Pugel D.**, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 2220
Erdem E., *Journal of Alloys and Compounds*, 605 (2014) 34

F

- Fierro G.**, Lo Jacono M., Inversi M., Porta P., Cioci F., Lavecchia R., *Applied Catalysis A*, 137 (1996) 327
Frost R. L., Ding Z., Martens W. N., Johnson T. E., Theo Klopprogge J., *Spectrochimica Acta Part A*, 59 (2003) 321

G

- Gennequin C.**, Thèse de doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), (2008)
Goldsmith J.A., Ross S. D., *Spectrochim Acta*, 24A (1968) 2131
Gregoire B., Thèse de doctorat de l'Université de Lorraine, (2012)

H

- Hammoud D.**, Gennequin C., Aboukais A., Abi Aad E., *International Journal Of Hydrogen Energy*, 40 (2015) 1283

I

- Idem R.O.**, Bakhshi N., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 33 (1994) 2056
Indovina V., Pietrogiaconi D., Campa M.C., *Applied Catalysis B*, 39 (2002) 115

J

- Janotti A.**, Van de Walle C. G., *Reports on Progress in Physics*, 72 (2009) 126501
Janotti A., Van de Walle C. G., *Journal of Crystal Growth*, 287 (2006) 58

K

- Kaftelen H.**, Ocakoglu K., Thomann R., Tu S., Weber S., Erdem E., *Physical review B*, 86 (2012) 014113
Kannan S., Rives V., Knözinger H., *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (2004) 319
Klopprogge J. T., Frost R. L., *Journal of Solid State Chemistry*, 146 (1999) 506
Komova O. V., Simakov A. V., Rogov V. A., Kochubei D. I., Odegova G. V., Kriventsov V. V., Paukshtis E. A., Ushakov V. A., Sazonova N. N., Nikoro T. A., *Journal of Molecular Catalysis A*, 161 (2000) 191
Kowalik P., Konkol M., Kondracka M., Próchniak W., Bicki R., Wiercioch P., *Applied Catalysis A*, 464 (2013) 339
Kowalik P., Próchniak W., Borowiecki T., *Catalysis Today*, 176 (2011) 144
Kowalik P., Próchniak W., Konkol M., Borowiecki T., *Applied Catalysis A*, 423 (2012) 15

L

- Larrubia Vargas M. A.**, Busca G., Costantino U., Marmottini F., Montanari T., Patrono P., Pinzari F., Ramis G., *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 266 (2007) 188
Laurent K., Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est, (2008)

M

- Marchi A. J.**, Apesteguia C. R., *Applied Clay Science*, 13 (1998)
Marion M. C., Garbowski E., Primet M., *Journal of Chemical Society*, 86 (1990) 3027
Markel V. A., Shalaev V. M., Zhang P., Huynh W., Tay L., Haslett T. L., Moskovits M., *Physical Review B*, 59 (1999) 10903
Melián-Cabrera I., López Granados M., Fierro J. L. G., *Journal of Catalysis*, 210 (2002) 273, a
Melián-Cabrera I., López Granados M., Fierro J. L. G., *Catalysis Letters*, 84 (2002) 153, b
Millange F., Walton R. I., O'Hare D., *Journal of Materials Chemistry*, 10 (2000) 1713
Mokhtar M., Inayat A., Ofili J., Schwieger W., *Applied Clay Science*, 50 (2010) 176
Montanari T., Sisani M., Nocchetti M., Vivani R., Concepcion Herrera Delgado M., Ramis G., Busca G., Costantino U., *Catalysis Today*, 152 (2010) 104
Moretti G., De Rossi S., Ferraris G., *Applied Surface Science*, 45 (1990) 341

N

- Nakamoto K.**, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed., Wiley-Interscience, New York, 1987, p. 230
Nishida K., Atake I., Li D., Shishido T., Oumi Y., Sano T., Takehira K., *Applied Catalysis A*, 337 (2008) 48
Nishida K., Li D., Zhan Y., Shishido T., Oumi Y., Sano T., Takehira K., *Applied Clay Science*, 44 (2009) 211

Nunan J.G., Himelfarb P. B., Herman R.G., Klier K., Bogdan C.E., Simmons G. W., *Inorganic Chemistry*, 28 (1989) 3836

O

Oba F., Choi M., Togo A., Tanaka I., *Science and Technology of Advanced Materials*, 12 (2011) 034302

Ozgur U., Alivov Y. I., Liu C., Teke A., Reshchikov M. A., Dogan S., Avrutin V., Cho S. -J., Morkoc H., *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) 041301

P

Pascale F., Tosoni S., Zicovich-Wilkson C., Ugliengo P., Orlando R., Dovesi R., *Chemical Physics Letters*, 39 (2004) 308

Pérez-Ramírez J., Abelló S., van der Pers N. M., *Chemistry-A European Journal*, 13 (2007) 870

Pérez-Ramírez J., Mul G., Kapteijn F., Moulijn J. A., *Journal of Materials Chemistry*, 11 (2001) 2529

Porta P., Dragone R., Lo Jacono M., Minelli G., Moretti G., *Solid State Ionics*, 32/33 (1989) 1019

R

Recio J. M., Blanco M. A., Luana V., Pandey R., Gerward L., Olsen J.S., *Physical Review B*, 58 (1998) 8949

S

Sergent N., Thèse doctorat de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne, (2003)

Shido T., Iwasawa Y., *Journal of Catalysis*, 141 (1993) 71

Stanimirova T., Kirov G., *Applied Clay Science*, 22 (2003) 295

T

Takehira K., Shishido T., *Catalysis Surveys from Asia*, 11 (2007) 1

Takehira K., Kawabata T., Shishido T., Murakami K., Ohi T., Shoro D., Honda M., Tabaki K., *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 92, a

Takehira K., Shishido T., Shouro D., Murakami K., Honda M., Kawabata T., Takaki K., *Applied Catalysis A*, 279 (2005) 41, b

Turco M., Bagnasco G., Costantino U., Marmottini F., Montanari T., Ramis G., Busca G., *Journal of Catalysis*, 228 (2004) 43

U

Uzio D., Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, *Editions TECHNIP*, ISBN 2-7108-0750-5, Chapitre 1 (2001) pages 6-19

V

Velu S., Suzuki K., Okazaki M., Kapoor M. P., Osaki T., Ohashi F., *Journal of Catalysis*, 194 (2000) 373

W

W.B. White, in: V.C. Farmer (Ed.), The Infrared Spectra of Minerals, *The Mineralogical Society*, London, (1974) 226 (Chapter 12)

Z

Zeng-zhu W., Shou-ying H., Yong-li S., Sheng-ping W., Xin-bin M., *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40(10) (2012) 1212

CONCLUSION GÉNÉRALE
ET
PERSPECTIVES

Ce mémoire a été dédié à l'étude de la réaction de vaporeformage du méthanol en présence des catalyseurs à base de cuivre, zinc et aluminium ainsi qu'à la compréhension du mécanisme réactionnel. Dans un premier temps, une série de solides massiques $\text{Cu}_x\text{Zn}_{6-x}\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ HT ($x = 0, 2, 4$ et 6) a été synthétisée par voie hydrotalcite. Ainsi, les solides séchés obtenus ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques telles que l'analyse thermique différentielle et gravimétrique, la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge, la microscopie électronique à balayage (MEB). Ces dernières ont mis en relief la formation de la structure hydrotalcite suite à notre synthèse.

Afin d'obtenir des oxydes simples ou mixtes (CuO , CuAl_2O_4 ), les solides ont été calcinés à différentes températures (400° , 500° et 600°C). Suite à la calcination, les analyses DRX ont confirmé l'effondrement de la structure hydrotalcite. De même, la spectroscopie IR a révélé l'élimination des groupements hydroxyles, carbonates et nitrates, après calcination. L'étude des solides calcinés par RTP a montré la réductibilité des différentes espèces de CuO . La porosimétrie a mis en évidence la formation d'oxydes mésoporeux et/ou macroporeux.

Les catalyseurs massiques ont été testés avec deux montées de la température (MT1 et MT2) dans la réaction de vaporeformage du méthanol. De même, des tests catalytiques isothermes ont été effectués. Les résultats ont montré que le solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 présente la meilleure performance avec des bonnes compositions gazeuses de CO_2 et d' H_2 ainsi qu'une faible production de CO . Suite aux caractérisations des solides après test MT1, nous avons constaté qu'une période d'induction a été nécessaire avant que les catalyseurs deviennent actifs, au cours de cette période d'induction, une fraction de Cu^0 a été ré-oxydée en Cu_2O . Le CO_2 produit lors de la réaction et l'eau présente comme réactif sont responsables de la ré-oxydation du Cu^0 en Cu^+ . Par conséquent, la période d'induction pourrait être considérée comme le temps nécessaire pour produire une combinaison appropriée et active des espèces Cu^0 et Cu_2O . De plus, nous avons trouvé que la forme de cuivre réduite Cu^+ adsorbe le CO à la surface et le transforme en CO_2 , d'où la faible composition gazeuse de CO . À titre de comparaison, un catalyseur a été synthétisé par voie classique ($\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ OH600), ce dernier produit une quantité élevée de CO malgré sa bonne performance.

Dans le but de mieux comprendre les étapes intermédiaires entrant en jeu dans la réaction de vaporeformage du méthanol, un suivi par IR diffuse et spectrométrie de masse a été lancé. Le formaldéhyde, le formiate de méthyle et l'acide formique ont été détectés en tant que sous-produits de la réaction. Les cristallites de CuO de grande taille participent à la déshydrogénation avancée des sous-produits pouvant se former ainsi au cours du test contribuant à la formation de CO et de CO_2 .

La stabilité du solide $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 a également été testée durant 10 cycles. L'ensemble des courbes de taux de conversion n'a montré aucune désactivation ni aucun changement au niveau de la nature de la phase active. De plus, les analyses TG et RPE n'ont révélé aucun dépôt de coke à la surface de ce solide après 10 cycles et l'adsorption de sous-produits carbonés à la surface de $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 est pratiquement négligeable à la vue du bilan de carbone.

Dans le chapitre 3, nous avons synthétisé des solides supportés avec différentes teneurs en cuivre (1, 2, 5, 10 et 15%). L'hydrotalcite mère Zn-Al a été calcinée à différentes températures (400°, 500° et 600°C) avant d'être imprégnée par une solution aqueuse de nitrate de cuivre afin d'obtenir les solides séchés. La régénération d'une structure hydrotalcite différente de celle de l'hydrotalcite mère a été mise en évidence par les techniques DRX et TG-ATD. Ainsi, les analyses MEB-EDX ont révélé que les zones reconstruites étaient riches en cuivre. Cette reconstruction peut être due à un mécanisme de dissolution - recristallisation entraînant un échange possible entre les ions Zn^{2+} et les ions Cu^{2+} dans la structure.

Afin de tester les solides imprégnés dans la réaction de vaporeformage du méthanol, ils ont été calcinés à 500° et 600°C. Le catalyseur 10% Cu/Zn-Al (500) 500 s'est classé le meilleur en atteignant des conversions élevées à basses températures. L'analyse RTP de ce solide après test MT1 montre la présence de deux types d'espèces de cuivre réduites : Cu^0 et Cu^+ non observées pour les autres solides. Cette combinaison serait responsable de la meilleure performance de ce catalyseur. Cependant, l'augmentation de la teneur en cuivre à 15% et la température de calcination de l'échantillon ou du support à 600°C diminue l'activité catalytique. Ceci signifie que l'activité catalytique est influencée par différents facteurs tels que la réductibilité du cuivre, la teneur en cuivre, la température de calcination.

Le solide imprégné 10% Cu/Zn-Al (500) 500 préparé par « effet mémoire » s'est montré plus actif dans la réaction de vaporeformage du méthanol que le solide massif $\text{Cu}_4\text{Zn}_2\text{Al}_2$ HT500 préparé par co-précipitation. Notons que la quantité de CO produite durant le test a été plus élevée en présence de 10% Cu/Zn-Al (500) 500 suite à une diminution du nombre des sites actifs Cu^+ . Par conséquent, la synthèse d'un catalyseur supporté constitue un impact économique en utilisant une quantité moindre de précurseur cuivre. Il est proposé d'utiliser le 10% Cu/Zn-Al (500)500 à 260°-300°C où il donne une conversion de méthanol à 100% avec une très faible quantité de CO. Ainsi, en opérant à plus basse température, une économie en énergie sera également favorisée.

Ce travail nous a permis de déterminer les espèces de la phase active indispensables pour la réaction du vaporeformage du méthanol. De plus, nous avons trouvé un système catalytique performant renfermant une faible teneur en cuivre et fonctionnant à basses températures pour la réaction de vaporeformage du méthanol. D'autre part, un mécanisme réactionnel possible a été proposé regroupant un ensemble d'étapes intermédiaires.

En perspective, une étude de l'effet de la présence des impuretés dans le mélange réactionnel devrait être effectuée. Ainsi, il serait intéressant de compléter ce travail avec certains tests catalytiques en présence d'oxygène dans le milieu réactionnel. De plus, en vue d'une application catalytique industrielle, le catalyseur doit être stable dans le temps. Dans ce but, une étude de désactivation plus approfondie devrait également être menée.

ANNEXES

SOMMAIRE

<i>ANNEXE 1 : Méthodes physico-chimiques utilisées dans la caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires et des oxydes</i>	244
A.1.1 Analyse chimique élémentaire	244
A.1.2 Mesures d'Aires Spécifiques et Porosimétrie	244
A.1.2.a Aire spécifique par la methode BET (Brunauer, Emmett et Teller)	244
• Principe	244
• Appareillage	245
A.1.2.b Porosimétrie	246
• Principe	246
• Appareillage	247
A.1.3 Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDX)	247
A.1.3.a Principe	247
A.1.3.b Appareillage	248
A.1.4 Analyse thermique différentielle (ATD) et thermo-gravimétrique (ATG)	248
A.1.4.a Principe	248
A.1.4.b Appareillage	249
A.1.5 Diffraction des rayons X (XRD)	249
A.1.5.a Principe	249
A.1.5.b Appareillage	250
A.1.5.c Diffraction des rayons X in situ	251
A.1.6 Spectroscopie infrarouge (IR)	251
A.1.6.a Principe	251
A.1.6.b Appareillage	251
A.1.7 Spectroscopie électronique UV-visible	253
A.1.7.a Principe	253

A.1.7.b Appareillage	253
A.1.8 Réduction en température programmée (RTP)	253
A.1.8.a Principe	253
A.1.8.b Appareillage	253
A.1.9 Mesure de l'accessibilité métallique et de la dispersion du cuivre par chimisorption de N₂O	254
A.1.9.a Principe	254
A.1.9.b Appareillage	254
A.1.10 Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)	254
A.1.10.a Principe	254
A.1.10.b Appareillage	255
<i>ANNEXE 2 : Test catalytique</i>	257
A.2.1 Montage réactionnel	257
A.2.2 Choix du rapport eau/méthanol et préparation du mélange réactionnel	258
A.2.3 Calcul de la Vitesse Volumique Horaire	259
A.2.4 Étalonnage de la Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	260
A.2.4.a Étalonnage des produits H ₂ , CO ₂ , CO et CH ₄	260
A.2.4.b Étalonnage du CH ₃ OH et des sous-produits HCHO, HCOOH, CH ₃ CHO	261
A.2.5 Calculs pour le test de vaporeformage du méthanol	262
A.2.5.a Calcul de la conversion du méthanol	262
A.2.5.b Calcul du bilan carbone	262
A.2.5.c Calcul de la composition gazeuse	263
A.2.6 Étude de la réaction chimique	263
Bibliographie des annexes	265

Liste des Tableaux

Tableau A-1 : Calcul de la préparation de 400 mL du mélange réactionnel avec $R = 2$

Tableau A-2 : Calcul des débits massiques et molaires avec $S/C = 2$, $D = 0,8 \text{ mL.h}^{-1}$ durant le vaporeformage du méthanol

Liste des Figures

Figure A-1 : Schéma représentatif des différents pores dans un matériau poreux

Figure A-2 : Classification IUPAC des différentes isothermes de physisorption et des boucles d'hystérésis

Figure A-3 : Goniomètre de la marque BRUKER D8 Advance, et principe du montage θ - θ

Figure A-4 : Schéma du réflectomètre de la spectroscopie IR en réflexion diffuse

Figure A-5 : Montage expérimental de la Résonance Paramagnétique Électronique

Figure A-6 : Schéma descriptif du test de vaporeformage du biométhanol

Figure A-7 : Les droites d'étalonnage et les valeurs des coefficients de calibration pour les gaz H_2 , CO_2 , CO et CH_4

Annexe 1 : Méthodes physico-chimiques utilisées dans la caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires et des oxydes

Dans l'application des techniques physico-chimiques à l'étude de la catalyse des composés hydroxydes doubles lamellaires il est possible de distinguer schématiquement deux objectifs principaux :

- La caractérisation de ces solides catalytiques qui précise leurs structures, leurs morphologies et d'autres données physico-chimiques de base. Cette caractérisation est indispensable pour pouvoir comparer entre les catalyseurs préparés par différentes méthodes.
- L'obtention des informations nécessaires à la compréhension du phénomène catalytique.

Dans le cas des composés hydrotalcites et oxydes issus de leurs calcinations, diverses techniques de caractérisation peuvent nous renseigner sur les feuillets, sur l'espace interlamellaire et également sur les interactions qui existent entre les deux.

A.1.1 Analyse chimique élémentaire

L'analyse élémentaire consiste à déterminer les proportions d'atomes de chaque élément chimique dans la composition d'une substance. Afin de vérifier les synthèses de nos solides obtenus, les analyses élémentaires ont été effectuées au centre de mesures de l'ULCO. Les solides ont été digérés par des acides sous micro-ondes, puis les éléments ont été dosés par spectrométrie à Plasma à Couplage Inductif (ICP). L'analyse élémentaire permet de vérifier les rapports expérimentaux M^{II}/M^{III} dans les solides massiques ainsi que le pourcentage de la phase active déposée sur le support dans les catalyseurs imprégnés.

A.1.2 Mesures d'Aires Spécifiques et Porosimétrie

A.1.2.a Aire spécifique par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller)

• Principe

Les solides présentent à leur surface des défauts et/ou des pores de taille variable (Figure A-1). Ces derniers augmentent la surface de contact du solide en ce qui augmente la probabilité d'adsorption d'entités réactionnelles sur le catalyseur. Cependant, il faut noter que l'aire spécifique ne donne aucune information sur la qualité du site catalytique, c'est-à-dire sur la nature et la densité des centres actifs.

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire spécifique, est basé sur l'adsorption à basse température (-196°C). Il permet une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon et une détermination de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures. Ce phénomène d'adsorption s'effectue à des forces dites

faibles (forces de Van Der Waals) à la surface du solide. La méthode généralement adoptée est connue sous le sigle BET (Brunauer, Emmett et Teller) et elle s'appuie sur l'évaluation de la quantité de gaz inerte physisorbé correspondant à la monocouche.

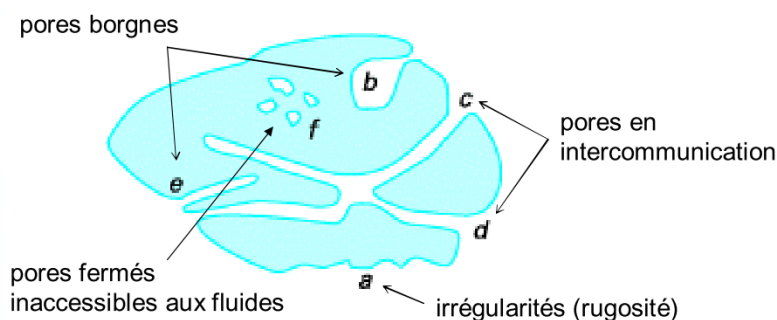


Figure A-1 : Schéma représentatif des différents pores dans un matériau poreux

• Appareillage

La mesure des aires spécifiques est effectuée à l'aide d'un appareil Q Surf M1 (Surface area analyzer) et la technique utilisée est la méthode BET. Les processus d'adsorption et de désorption sont suivis par mesure de la variation de la conductivité thermique d'un flux gazeux composé de 30% d'azote (99,9999% gaz adsorbé) et de 70% d'hélium (99,9999% gaz vecteur).

L'azote est d'abord physisorbé à -196°C sur l'échantillon (30-40 mg) préalablement dégazé à 70°C pour les solides séchés et à 130°C pour les solides calcinés. L'azote est ensuite désorbé par réchauffage rapide à température ambiante et est quantifié par un catharomètre dont la variation de conductivité thermique résulte des changements de concentration d'adsorbat. Sachant que, dans le cas de physisorption de l'azote à -196°C , la surface occupée par une molécule d'azote est égale à $16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$, le nombre des molécules adsorbées peut être évalué pour déterminer l'aire spécifique totale. La valeur de l'aire spécifique de nos solides peut alors être calculée par la formule suivante :

$$S_{\text{sp}} = \frac{2,8091 \times D \times V_{\text{cal}}}{m_{\text{de produit dégazé}} \times D_{\text{cal}}}$$

Avec,

D : aire du pic de désorption

D_{cal} : aire du pic de calibration

V_{cal} : volume de calibration (dans notre cas, $V_{\text{cal}} = 0,5 \text{ mL}$)

A.1.2.b Porosimétrie

• Principe

Les mesures d'adsorption/désorption sont utilisées pour caractériser la géométrie du réseau poreux de matériaux. Basées sur le phénomène d'adsorption de gaz et de condensation capillaire à la surface des solides, elles permettent de déterminer différentes caractéristiques de la microstructure, notamment la surface spécifique, la distribution en taille de pores ainsi que leurs structures (forme). Comme cela a déjà été dit dans le paragraphe ci-dessus, la surface spécifique est calculée à partir du modèle BET, alors que la répartition en taille de pores est évaluée à partir du modèle BJH (Barrett, Joyner et Halenda).

L'IUPAC a retenu un système de classification des isothermes d'adsorption [Sing et al., (1985)], suivant six types décrits dans la Figure A-2. La répartition en taille de pores et l'agencement du réseau poreux influent sur le type de l'isotherme de sorption obtenue.

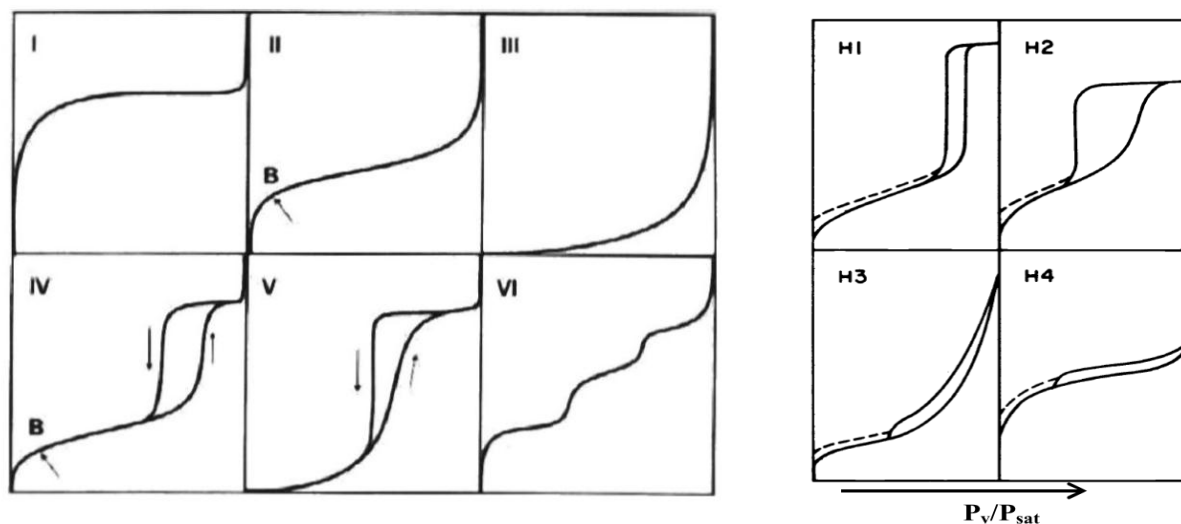


Figure A-2 : Classification IUPAC des différentes isothermes de physisorption et des boucles d'hystérésis

L'isotherme d'adsorption du type I est caractérisée par la présence d'un palier. Il traduit la saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression relative. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores (diamètre de pores < 2 nm) ou ne présentant aucune porosité. Ces derniers ont des tailles de pores d'autant plus basses que leur pression de remplissage est faible. L'isotherme de type II montre une partie linéaire, qui augmente avec la pression relative. Ce type d'isotherme est obtenu avec des adsorbants non poreux ou macroporeux (diamètre de pores > 50 nm) à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. L'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire et la présence du point noté « B » indique la formation d'une monocouche bien définie. L'isotherme d'adsorption de type IV est caractérisée par un palier de saturation pour les hautes pressions relatives. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants mésoporeux ($2 \text{ nm} < \text{diamètre de pores} < 50 \text{ nm}$) dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption du gaz adsorbé condensé par capillarité n'est pas facilement réversible : une hystérésis entre courbe d'adsorption et de désorption est alors observée. Pour les

isothermes de type III (macroporeux) et V (mésoporeux), les multicouches sont formées dès les basses pressions à cause de fortes interactions adsorbant / adsorbat. L'isotherme d'adsorption à marches, du type VI, est associée à une adsorption couche par couche.

Suivant la taille des pores et suivant la composition chimique d'un matériau, plusieurs types d'hystérésis sont observés entre les phases d'adsorption et de désorption. Leur classification a été proposée (Figure A-2). La boucle d'hystérésis **H1** est observée dans le cas de matériaux ayant une distribution en taille de pores très étroite dans les mésopores. La boucle de type **H2** pour les échantillons dont la structure des pores est plus complexe et se compose de réseaux intimement liés de pores des différentes tailles et formes (possédant souvent un goulot d'étranglement). Ce peut être le cas de pores associés à des particules sphériques. La boucle de type **H3** peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une porosité définie. Elle est observée pour les échantillons composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente. La boucle de type **H4** pour les échantillons également composés de pores en fente mais dont la distribution de taille de pores se situe principalement dans le domaine microporeux.

Les deux hystérésis H1 et H2 apparaissent sur des isothermes du type IV, caractérisées par un palier de saturation aux fortes pressions relatives et sont vraiment représentatives des adsorbants mésoporeux.

L'intérêt de l'utilisation de cette technique dans notre travail revient à l'étude de la porosité des solides HTlc après calcination et la possibilité d'obtention d'oxydes poreux surtout que la présence des pores augmente la surface de contact et donc la probabilité d'adsorption d'entités réactionnelles sur le catalyseur.

• Appareillage

L'analyse des échantillons a été réalisée sur un appareil Sorptomatic 1990 de Thermo Electron Corporation qui est automatisé, équipé de deux pompes primaire et turbomoléculaire afin d'assurer le vide durant le traitement et l'analyse. Préalablement à chaque analyse, l'échantillon (environ 150 mg) est traité sous vide à une température élevée (350°C) afin de le débarrasser de toutes les impuretés dans les pores. Ensuite, l'analyse s'effectue par volumétrie dans un bain d'azote liquide (-196°C).

A.1.3 Microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X (MEB-EDX)

A.1.3.a Principe

La microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse X est une technique très utilisée pour étudier les propriétés de surface des solides ainsi que la relation associations chimique-morphologie. Cette technique permet notamment permis d'apporter des informations quant à l'origine des phases observées : taille, forme, cristallinité et composition chimique.

Le principe de cette technique est basé sur les interactions entre les atomes constituant la surface de l'échantillon et les électrons du faisceau incident. Quand l'électron pénètre la matière de l'échantillon, il interagit avec le noyau et le cortège électronique des atomes de deux façons : les chocs élastiques qui donnent lieu aux électrons rétrodiffusés et les chocs inélastiques dont les électrons émis sont de deux types : les électrons Auger et secondaires et ils sont accompagnés par une libération de photons X. Donc, des images, soit en électrons secondaires soit en électrons rétrodiffusés, sont obtenues en balayant la surface de l'échantillon avec le faisceau électronique focalisé. Les électrons secondaires proviennent directement des niveaux externes électroniques des atomes présents dans l'échantillon. Leur émission est fonction de la composition de l'échantillon et de l'angle avec lequel le faisceau électronique frappe l'échantillon. Cette dernière propriété concourt à donner à l'image obtenue en électrons secondaires un contraste de topographie qui traduit la rugosité de surface, la présence de dépôt ou d'inclusions...les électrons rétrodiffusés par les atomes de l'échantillon le sont différemment en fonction du numéro atomique Z de l'atome. La brillance des images obtenues est alors fonction de la nature chimique des atomes. Le rendement de fluorescence X est fonction du numéro atomique de l'élément rencontré et les raies émises caractérisent un élément donné. La microanalyse X permet donc une analyse chimique qualitative et semi-quantitative.

A.1.3.b Appareillage

L'appareil utilisé pour les analyses MEB-EDX est LEO 438 VP muni d'un détecteur X Gresham. Il est constitué d'un canon à électrons composé d'un filament qui produit un faisceau d'électrons focalisé grâce aux bobines de déflexion en une fine sonde de moins de 4 nm de diamètre. L'échantillon frappé est placé sur un plot en aluminium de 1 cm de diamètre à l'aide d'une pastille de carbonate autocollante et il est ensuite métallisé à l'or-palladium pour le rendre conducteur.

A.1.4 Analyse thermique différentielle (ATD) et thermo-gravimétrie (ATG)

A.1.4.a Principe

Lorsqu'un composé est soumis à une montée de température, il est susceptible de procéder à divers changements de structure de l'état. L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée (réaction exothermique) ou absorbée (réaction endothermique) par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. Au cours d'un cycle thermique, la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température balayé, est suivie. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Les résultats des analyses ATD sont influencés par la nature des constituants, l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs. L'analyse thermogravimétrique (ATG) quant à elle consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où

interviennent ces pertes de masse constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués, les deux caractérisations sont souvent simultanées dans le même appareil.

Les hydroxydes doubles lamellaires comprennent différents types d'anions ou de molécules d'eau dans leur structure, qui sont caractérisés par leur énergie de liaison.

A.1.4.b Appareillage

Les analyses ATD-ATG ont été effectuées simultanément entre 20° et 1000°C sous balayage d'air de 75 mL.min⁻¹ et avec une montée en rampe de température de 5°C à l'aide d'un dispositif NETZSCH STA 409. L'échantillon et la référence étaient placés dans deux creusets en alumine sur un support d'une balance qu'un four vient recouvrir. La prise d'essai est d'environ 20 mg.

A.1.5 Diffraction des rayons X (XRD)

A.1.5.a Principe

La diffraction des rayons X est une méthode universelle utilisée pour identifier la nature et la structure des composés cristallisés. En effet, cette méthode s'applique essentiellement aux milieux cristallins présentant un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes consécutifs. Les atomes s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

Le principe de cette technique est basé sur le bombardement du matériau par un faisceau de rayons monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à un filament de tungstène et une anticathode de cuivre (énergie de rayonnement : 8074 eV, longueur d'onde : 1,5406Å). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (fentes Soller) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre sur un support en pyrex légèrement creusé qui tourne autour d'un axe situé dans son plan (cercle goniométrique) (Figure A-3). Les particules sont orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter. Ce phénomène vérifie la loi de Bragg :

$$2 d_{hkl} \times \sin\theta = n\lambda$$

Où,

d_{hkl} (Å) représente la distance interréticulaire d'un réseau

2θ (°) représente l'angle formé par les faisceaux incident et diffracté

λ représente la longueur d'onde $K\alpha$ du cuivre (1,5406 Å)

n représente un nombre entier, l'ordre de série de diffraction de Bragg

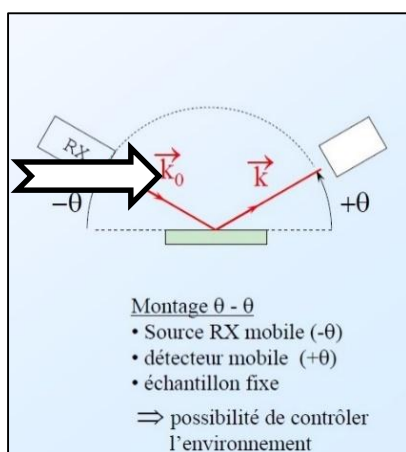


Figure A-3 : Goniomètre de la marque BRUKER D8 Advance, et principe du montage θ - θ

A.1.5.b Appareillage utilisé et traitement des résultats

Les analyses de nos échantillons ont été effectuées sur un diffractomètre D8 Advance de marque Bruker. Ce diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre (dont la composante $K\alpha$ est soustraite du spectre brut), d'un monochromateur secondaire (permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence), d'un goniomètre θ/θ , d'un détecteur LynxEye et d'un porte échantillon tournant (pour éviter les orientations préférentielles). Les diffractogrammes de rayons X des phases hydroxydes doubles lamellaires et des oxydes ont été enregistrés dans la gamme $4-80^\circ$ avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 2s.

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes (variation de l'intensité en fonction de 2θ) s'effectue à l'aide d'un logiciel « Eva » basé sur les données « JCPDS » (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) établies par « ICDD » (International Center for Diffraction Data). Chaque phase cristalline possède des valeurs caractéristiques de 2θ permettant son identification en les comparant avec les diffractogrammes de composés de référence contenus dans la base de données PDF qui donne accès aux fiches JCPDS. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. Aussi cette position peut également servir à identifier des transformations ordre-désordre tandis que la forme du pic permet d'identifier des micro-déformations (taux d'écrouissage).

La taille des cristallites est calculée en utilisant l'équation de Scherrer :

$$L = \frac{K \times \lambda}{\beta \times \cos \theta}$$

Avec,

L : taille des cristallites (nm)

K : facteur de forme ($K = 0,9$ car la largeur à mi-hauteur est utilisée ; c'est le rapport entre largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale pour un profil de pic)

λ : longueur d'onde (nm)

β : largeur à mi-hauteur de la raie ($^{\circ}$)

θ : angle de Bragg ($^{\circ}$)

Cette technique permet donc de déterminer les phases cristallisées des composés analysés, de calculer les paramètres de maille, la taille des cristaux et le pourcentage massique des différentes phases présentes dans l'échantillon. L'inconvénient de cette technique est qu'elle ne permet pas de mettre en évidence la présence de phases amorphes ainsi que les phases présentes en faible quantité dans l'échantillon. Sa sensibilité est d'environ 1% en masse et varie suivant les éléments contenus dans les composés à analyser.

A.1.5.c Diffraction des rayons X in situ

Les mesures de diffraction de Rayons X en fonction de la température ont été réalisées sous air dans une chambre TTK 450. L'échantillon est déposé sur une lame avec une surface chromée puis chauffé de la température ambiante jusqu'à 300°C avec une rampe = 2°C.min⁻¹. Les diffractogrammes in situ ont été enregistrés pendant 2h à des températures bien déterminées et choisies selon les résultats de la décomposition thermique de l'échantillon. Les mesures aux autres températures intermédiaires ont été effectuées pendant 10 min.

A.1.6 Spectroscopie infrarouge (IR)

A.1.6.a Principe

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique, largement utilisée en catalyse, qui sonde les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation conformationnelle et structurale des matériaux analysés. Sous l'effet du rayonnement IR, les molécules de l'échantillon analysé vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques de chaque groupement moléculaire. Cette méthode d'analyse vibrationnelle est non destructive, qualitative et peut être quantitative.

A.1.6.b Appareillage

L'étude des spectres IR de nos échantillons a été réalisée avec la préparation de pastilles (pressées à 10 tonnes) sur un appareil Bruker equinox 55 équipé en réflexion diffuse, dans le domaine infrarouge moyen 4000- 400 cm⁻¹ avec une accumulation de 64 scans et une résolution 4 cm⁻¹. Ce domaine correspond à celui des états d'énergie vibrationnels et rotationnels des molécules qui dépendent de constantes moléculaires telles que : la symétrie de la molécule, les constantes de force interatomiques et le moment d'inertie autour de certains axes. Majoritairement, les analyses vibrationnelles sont effectuées pour contrôler la nature de l'anion interfoliaire, et sa symétrie. La symétrie des anions intercalés diffère de celle des anions libres

suite à la présence de nombreuses liaisons hydrogène dans l'espace interfoliaire. Par conséquent, connaissant la distance interfoliaire, et la symétrie de l'anion intercalé, une description fine de la structure du milieu interfoliaire peut être effectuée. Par exemple, grâce à la spectroscopie infrarouge, il a été mis en évidence que l'anion carbonate se greffe de façon covalente au feuillet lors du traitement thermique des phases HDL [Vaysse et al., (2002)] [Hibino et al., (1995)].

L'analyse in situ de l'infrarouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFTS) est faite dans une chambre d'environnement en acier inoxydable : « Praying Mantis » fournie par la société Harrick Scientific Corporation. Le solide est placé dans une coupelle au centre de la chambre qui est isolée par un dôme avec trois fenêtres. Le réflectomètre utilisé est constitué de cinq miroirs dont un de forme elliptique et quatre plans (Figure A-4). Le rayon réfléchi est parti vers un détecteur de type MCT (Mercure Cadmium Tellure) refroidi à l'azote liquide. Le solide est chauffé sous air en allant de la température ambiante jusqu'à 400°C et les spectres IR sont enregistrés simultanément en fonction de la température dans la gamme de 4000 à 1000 cm^{-1} avec une accumulation de 64 scans et une résolution de 4 cm^{-1} .

D'autre part, un suivi en DRIFTS de la réaction catalytique du vaporeformage du méthanol sous les mêmes conditions opératoires du test (citées dans la partie qui suit) a été réalisé dans le but d'étudier le mécanisme réactionnel à la surface des différents catalyseurs. Les spectres sont tracés en absorption dans la région 4000-600 cm^{-1} avec 32 scans et 4 cm^{-1} de résolution et la poudre de KBr était prise comme échantillon de référence.

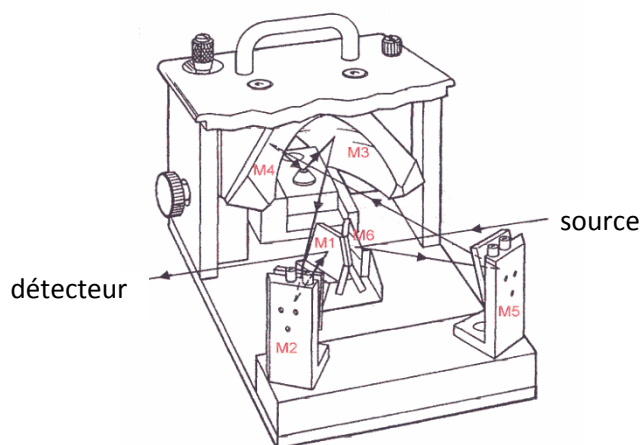


Figure A-4 : Schéma du réflectomètre de la spectroscopie IR en réflexion diffuse

A.1.7 Spectroscopie électronique UV-visible

A.1.7.a Principe [Vedrine et Che, (2012)]

La spectroscopie électronique correspond aux changements dans la répartition des électrons de valence (les moins liés), c'est-à-dire aux sauts d'électrons entre diverses orbitales moléculaires. Elle permet de préciser l'état de valence, la coordination des ions des métaux entrant dans les catalyseurs ainsi que leurs modifications au cours d'adsorptions ou de réactions. Lorsqu'un faisceau de lumière d'intensité I_0 arrive sur une poudre en lit plan, deux phénomènes de réflexion se produisent : la réflexion spéculaire pour laquelle les microcristaux constituant le lit agissent comme un miroir, et la réflexion diffuse pour laquelle les grains diffusent le rayonnement dans tout l'espace. L'échantillon absorbant une partie du rayonnement, l'intensité diffusée I sera plus faible que celle incidente. De plus, le détecteur ne reçoit qu'une faible partie du rayonnement diffusé I . Le pourcentage de réflexion de l'échantillon est comparé à celui d'un composé standard (blanc par exemple téflon).

A.1.7.b Appareillage

Un spectromètre Cary 5000 de VARIAN a été utilisé pour effectuer les analyses. Il comporte trois lampes : Deutérium (UV), Tungstène (Vis et proche IR) et mercure (pour le contrôle des longueurs d'onde) et couvre une gamme spectrale de 180 à 3300 nm. La région utilisée durant les analyses était comprise entre 200 et 800 nm.

A.1.8 Réduction en température programmée (RTP)

A.1.8.a Principe [Lynch, (2001)]

La réduction en température programmée est utilisée pour déterminer la réductibilité d'un catalyseur ainsi que le degré d'oxydation de la phase active dans les oxydes métalliques. Il s'agit de suivre la consommation d'hydrogène en fonction de la température. De par sa grande sensibilité aux modifications chimiques apportées par un promoteur ou par le support, elle est une méthode particulièrement attractive pour l'étude des interactions phase active-support ou dopant-phase active.

Le matériau oxydé est chauffé sous flux d'un mélange réducteur, par exemple H_2/Ar , la mesure du dihydrogène consommé ou de l'eau produite en fonction de la température donne des informations quantitatives sur la réductibilité des espèces présentes. La réduction peut être totale et si le degré d'oxydation de métal était supérieur à 1, cette réduction peut se dérouler en plusieurs étapes.

A.1.8.b Appareillage

Pour les analyses RTP, l'appareil utilisé est un AMI-200 de marque ZETON ALTAMIRA. Le dispositif est équipé : d'un système de gaz contrôlé par des débitmètres massiques, d'un four muni d'un thermocouple, d'un saturateur muni d'un manteau chauffant, d'un piège à eau (zéolithes ou tamis moléculaire), d'une « station nulle » qui permet de calibrer la consommation d'hydrogène et d'un détecteur à conductivité thermique (TCD). L'échantillon

à analyser (environ 20 mg) est mis dans un tube en U en quartz, puis il est placé dans le four où un thermocouple permet de lire la température du catalyseur. Tout d'abord, la première partie de l'analyse consiste en un prétraitement de l'échantillon de la température ambiante à 150°C sous un flux d'argon (30 mL.min⁻¹) pendant 1 heure afin d'éliminer les impuretés et l'eau physisorbée. La deuxième étape est la réduction en température programmée. Le gaz utilisé est l'hydrogène dilué dans l'argon (5% H₂/Ar) à raison de 30 mL.min⁻¹. L'analyse s'effectue avec une rampe de température de 5°C.min⁻¹ jusqu'à 900°C. Ensuite, la calibration de la consommation d'hydrogène (cinq pulses) se fait avec le mélange de 5% d'H₂/Ar. À la suite des analyses, les aires des pics associés à chaque pulse sont intégrés, le rapport entre la valeur moyenne de ces aires et la quantité d'hydrogène contenu dans chaque pulse aboutit à la détermination de la quantité d'H₂ correspondante à l'ensemble ou à une partie du signal détecté lors de la réduction.

A.1.9 Mesure de l'accessibilité métallique et de la dispersion du cuivre par chimisorption de N₂O

A.1.9.a Principe

Les dispersions du cuivre phase active de nos catalyseurs, ont été calculées à partir de l'analyse en deux étapes d'oxydation par N₂O de Cu à Cu₂O et de réduction programmée sous H₂ de l'espèce de surface Cu₂O.

La formule suivante est utilisée pour calculer la dispersion : $D = 2 \times (A_2/A_1) \times 100$ où A₁ et A₂ sont les aires des pics des premières et secondes réductions, respectivement.

A.1.9.b Appareillage

Pour les analyses de dispersion du cuivre, l'appareil utilisé est le même que pour les mesures de RTP. Tout d'abord, la première partie de l'analyse consiste en un prétraitement de l'échantillon de la température ambiante à 150°C sous un flux d'argon (30 mL.min⁻¹) pendant 1 heure afin d'éliminer les impuretés et l'eau physisorbée. La deuxième étape est la réduction. Le gaz utilisé est l'hydrogène dilué dans l'argon (5% H₂/Ar) à raison de 30 mL.min⁻¹. L'analyse s'effectue avec une rampe de température de 5°C.min⁻¹ jusqu'à 700°C. Ensuite, le catalyseur est re-oxydé en surface par un flux de N₂O à 90°C puis réduit de nouveau par un flux d'hydrogène jusqu'à 400°C.

A.1.10 Résonance Paramagnétique Électronique (RPE)

A.1.10.a Principe

La RPE est une technique d'investigation des systèmes paramagnétiques, c'est-à-dire ayant des électrons non appariés tels que les sels et complexes de métaux de transition (cuivre, fer....), les radicaux, etc..... Les renseignements fournis par la RPE concernent la description détaillée de la sphère de coordination d'un ion particulier, la structure électronique (état d'oxydation) et géométrique (nombre des ligands), le comportement dynamique et le

mécanisme de la réaction. De plus, c'est une technique beaucoup plus sensible (0,1 ppb ; 10^{11} spin/cm³) par rapport aux autres techniques spectroscopiques (RMN) mais l'interprétation des spectres est plus délicate, notamment à cause des effets d'anisotropie et à cause du couplage entre les moments de spin électronique et orbital.

Un électron libre possède un moment angulaire de spin S , auquel est associé un moment magnétique de spin électronique, μ_e , défini suivant l'équation :

$$\vec{\mu}_e = -g_e \beta \vec{S}$$

Avec g_e est le facteur de l'électron libre ($g_e = 2,0023$) et β le magnéton de Bohr électronique ($\beta = 9,2741 \cdot 10^{-24}$ J.Tesla⁻¹).

La projection du vecteur moment angulaire de spin de l'électron suivant une direction donnée est quantifiée. Ainsi, m_s , le nombre quantique de spin, peut prendre les valeurs $+1/2$ et $-1/2$. Sous l'action d'un champ magnétique H , il y a levée de dégénérescence (effet Zeeman de l'électron libre). Ainsi, deux niveaux d'énergie dont l'écart est égal à $\Delta E = g_e \beta H$ apparaissent. La résonance paramagnétique électronique consiste à induire une transition entre ces deux sous-niveaux en utilisant une source micro-onde génératrice de photons de fréquence ν . La condition de résonance est atteinte lorsque l'équation suivante est vérifiée $\Delta E = h\nu = g_e \beta H$ (h est la constante de Planck). Alors il en résulte le passage de l'électron du niveau $E_{-1/2}$ au niveau $E_{+1/2}$ par absorption de la quantité d'énergie ΔE . En général, l'électron n'est pas isolé, donc il n'est pas complètement libre. Il appartient à une matrice qui agit sur lui par l'intermédiaire de son champ cristallin. Interviennent alors le couplage spin orbite ($\lambda L \cdot S$) et l'effet Zeeman orbital ($\beta H \cdot S$) (λ étant la constante de couplage spin orbite et L le moment cinétique total). Le facteur g_e de l'électron est alors remplacé par un tenseur g_{eff} du second degré.

Les spectres RPE sont obtenus à partir de l'équation de l'Hamiltonien de spin :

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S} + \vec{I} \cdot \vec{A} \cdot \vec{S} + \vec{S} \cdot \vec{D} \cdot \vec{S}$$

Avec I : spin nucléaire, A : constante de couplage hyperfin, D : constante d'interaction dipolaire et g : le facteur spectroscopique. Le premier terme de l'équation correspond à l'effet Zeeman, le second à la structure hyperfine et le troisième à la structure fine.

A.1.10.b Appareillage

Une masse environ de 20 mg d'échantillon est mise dans un tube en silice puis traitée sous vide à 10^{-5} mbar. L'échantillon est ensuite positionné au centre d'une cavité située au centre de l'entrefer d'un électroaimant et reliée à un générateur de micro-ondes électromagnétiques (Figure A-5). Le spectromètre utilisé est un BRUKER EMX. Il fonctionne en Bande X, la fréquence de résonance étant voisine de 9,7 GHz. Le champ magnétique est modulé à 100 kHz avec une puissance de 12,6 mW de façon à obtenir le meilleur signal possible, c'est-à-dire ni distordu, ni saturé. Le spectre est obtenu en faisant varier le champ magnétique. Son signal est proportionnel au nombre d'électrons paramagnétiques présents dans les pièges. L'abscisse du spectre représente le balayage en champ et son ordonnée est la dérivée du signal d'absorption enregistrée. Toutes les mesures sont réalisées à température ambiante et à -196°C . Les spectres

obtenus ont été traités grâce au programme WINEPR de BRUKER. Après détermination des paramètres RPE, facteur g et constante de couplage hyperfin A , des comparaisons avec la littérature peuvent avoir lieu pour étudier l'environnement de nos catalyseurs.

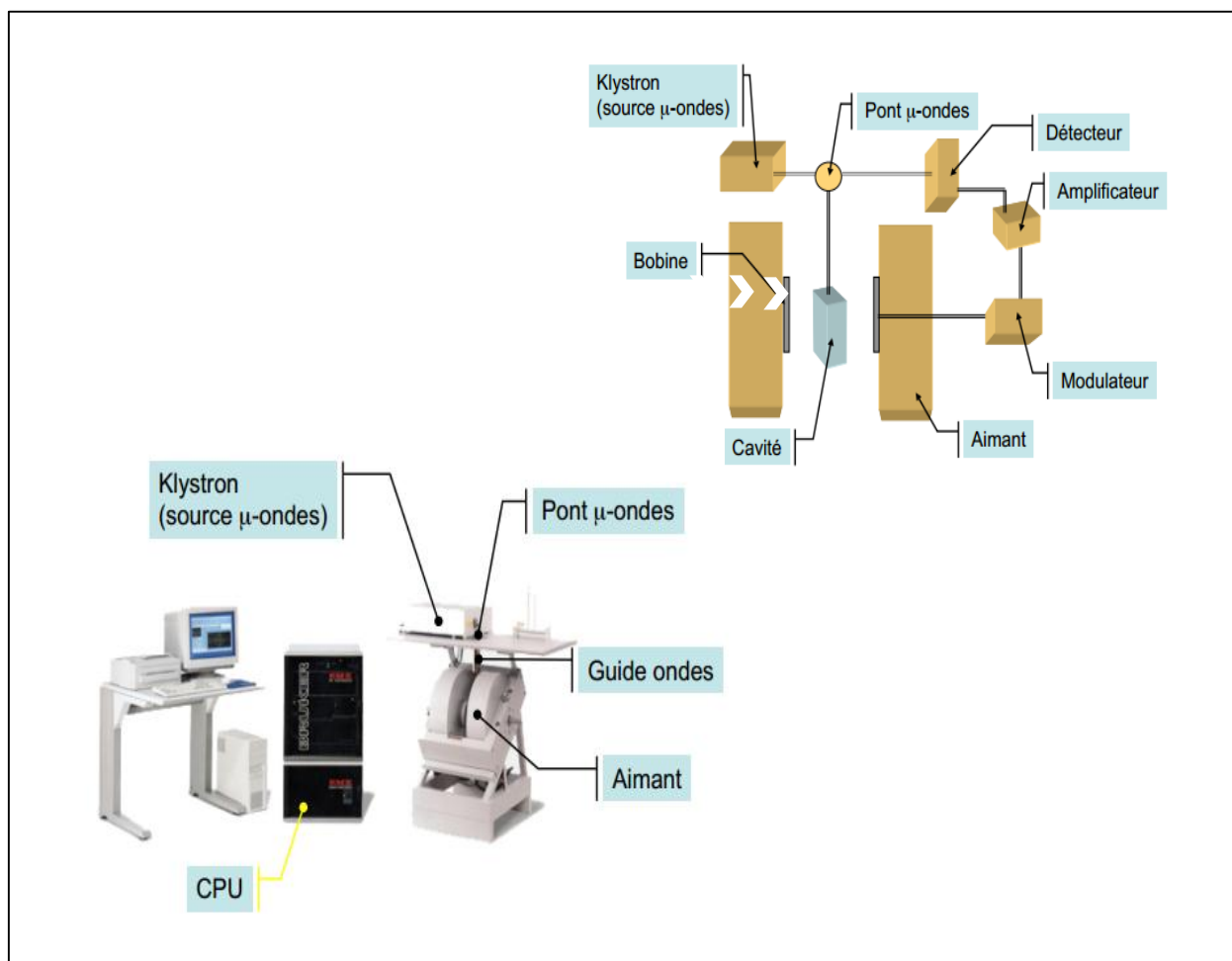


Figure A-5 : Montage expérimental de la Résonance Paramagnétique Électronique

ANNEXE 2 : Test catalytique

A.2.1 Montage réactionnel

Après caractérisation des échantillons, les solides calcinés ont été testés dans la réaction de vaporeformage du méthanol dont le montage catalytique est présenté dans la Figure A-6. L'alimentation de gaz est assurée par une bouteille d'argon (gaz vecteur, $P = 3$ bars), de l'air et de l'hydrogène (source d'allumage du détecteur à ionisation de flamme « FID », $P = 5$ bars) et de l'azote (pour tourner les vannes de la CPG, $P = 3$ bars), ces trois derniers gaz sont distribués par un réseau local du laboratoire. La charge réactionnelle de 400 mL est constituée d'un mélange d'eau liquide avec du biométhanol à 99,8% avec un rapport eau/méthanol $R = 2$. L'injection du mélange dans le circuit est réalisée par une pompe péristaltique (tête de pompe 5 mL), le débit choisi est de $0,8 \text{ mL.h}^{-1}$ en se basant sur des études précédentes effectuées au sein du laboratoire. Le mélange envoyé est d'abord vaporisé en continu à 160°C à l'aide des filaments chauffants enroulés sur les tuyaux en inox puis entraîné sous pression atmosphérique dans le circuit par le gaz vecteur argon (25 mL. min^{-1}) vers le four où se trouve le réacteur en verre contenant le catalyseur à étudier. Quatre vannes à trois voies, fixées sur une plaque, permettent d'envoyer le mélange soit directement vers la CPG (bypass) dans le but de contrôler le débit avant son arrivée au réacteur, soit vers le catalyseur puis vers la CPG (test). Le réacteur utilisé est en forme de tube droit avec un diamètre interne de 8 mm et présente en son milieu un verre fritté en quartz sur lequel sont retenus les catalyseurs étudiés. Un thermocouple est positionné à l'intérieur du four au niveau du catalyseur pour détecter sa température. À la sortie du réacteur, les gaz de réaction sont envoyés et injectés automatiquement dans une seule chromatographie en phase gazeuse (CPG Varian 3800). Les produits principaux (H_2 , CO_2 et CO) sont analysés en ligne avec un détecteur à conductivité thermique (TCD) après séparation sur un tamis moléculaire (pour H_2 et CO) et une colonne Hayesep Q (pour CO_2 et CH_4). D'autre part, les sous-produits (HCHO , HCOOH et CH_3OCHO) ainsi que le méthanol non converti sont analysés avec un détecteur à ionisation en flamme (FID) équipé d'une colonne Sep : cpml PONA CB et couplée à un spectromètre de masse. Le couplage réalisé permet de suivre l'évolution des sous-produits dans le but d'identifier un ou plusieurs mécanismes réactionnels en présence de catalyseurs testés.

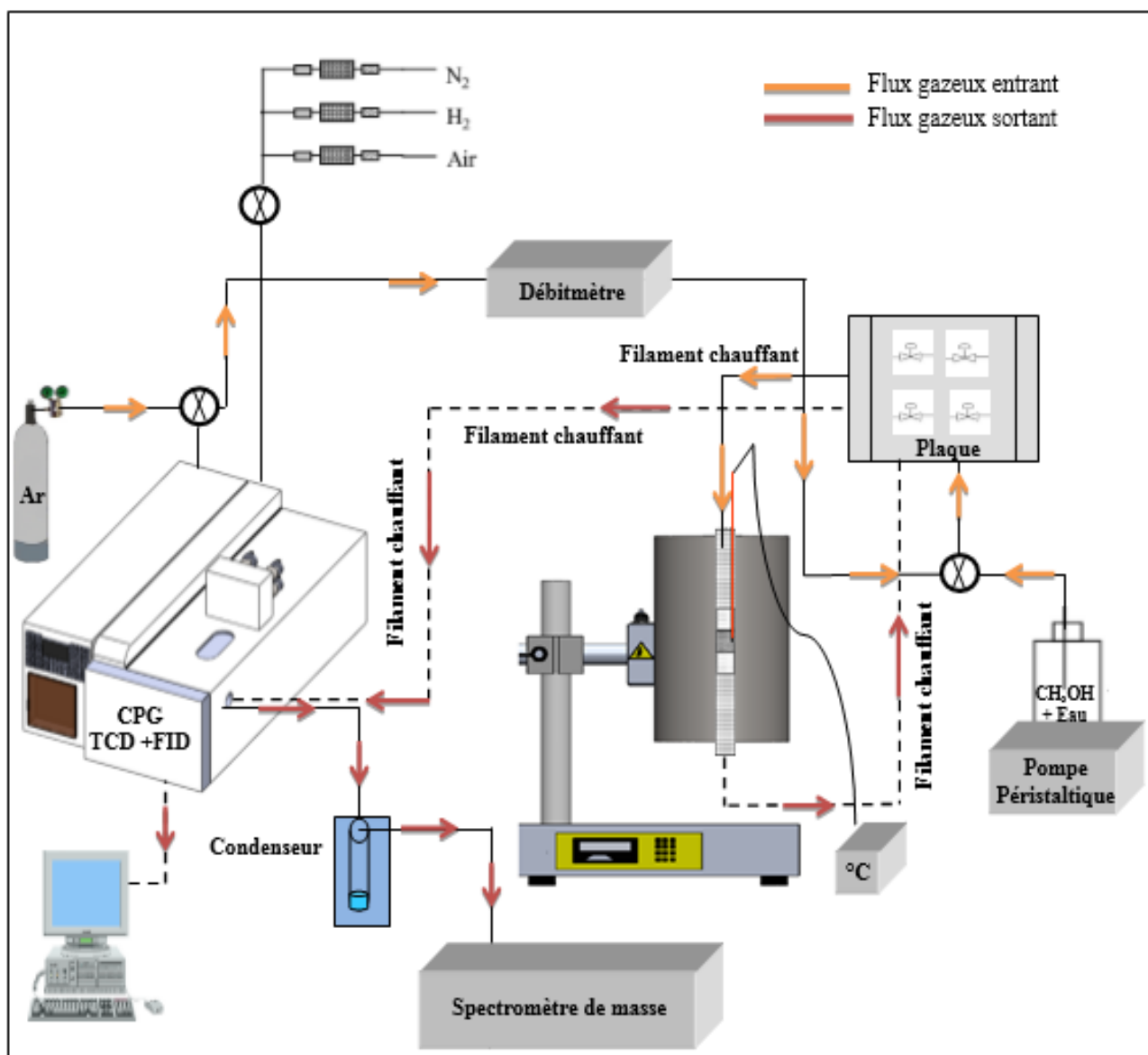


Figure A-6 : Schéma descriptif du test de vaporeformage du biométhanol

A.2.2 Choix du rapport eau/méthanol et préparation du mélange réactionnel

La stœchiométrie de la réaction de vaporeformage du méthanol impose qu'une molécule de ce dernier réagisse avec une molécule d'eau. Toutefois, la présence d'eau en excès aura un effet bénéfique sur le déroulement de la réaction en réduisant la déposition de coke sur le catalyseur [Jiang et al, (1993)] et en diminuant la formation de CO [Agrell et al., (2003)]. Selon le principe de « Le Châtelier », l'équilibre de la réaction est déplacé vers la droite en présence d'une quantité importante d'eau afin de s'opposer à l'augmentation de cette dernière, donc la formation de CO_2 et d' H_2 est favorisée au détriment de celle de CO. De plus, des études de la conversion du méthanol ainsi que du bilan carbone de la réaction du vaporeformage en fonction du rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ ($R = 1, 2$ et 3) et de la température ont été menées au

laboratoire. Ces études ont montré qu'avec un rapport $R = 2$, la réaction de vaporeformage du méthanol effectuée sur le catalyseur 5Cu10Al a pu atteindre de bonnes conversions avec le minimum de formation de carbone adsorbé à la surface du catalyseur durant la réaction (bilan carbone = 0,99), d'où le choix de travailler avec ce rapport [Mrad, (2011)].

Le calcul nécessaire pour la préparation d'un volume 400 ml du mélange réactionnel est établi dans le Tableau A-1. Les masses du méthanol et d'eau sont obtenues en multipliant les masses molaires par les fractions molaires (1 pour méthanol et 2 pour l'eau). Ensuite, la division de la masse de chaque liquide par sa densité correspondante donne le volume selon la formule suivante : $\text{volume} = \text{masse}/\text{densité}$. Par la suite, une fraction en volume permet de calculer le volume de chaque liquide à prélever. À partir de ces volumes, les masses d'eau et de méthanol peuvent être déduites pour être pesées puis mélangées ensemble dans la pompe péristaltique. Notons que la mesure massique est préférée à celle volumétrique qui s'avère moins précise.

Tableau A-1 : Calcul de la préparation de 400 mL du mélange réactionnel avec $R = 2$

	Masse molaire	Fraction molaire	Masse	Densité	Volume	Fraction en volume	Volume (mL)	masse (g)	N
CH₃OH	32,040	1	32,040	0,791	40,506	0,529	211,775	167,514	5,228
H₂O	18	2	36	1	36	0,471	188,221	188,221	10,457

A.2.3 Calcul de la Vitesse Volumique Horaire

La Vitesse Volumique Horaire VVH est l'un des paramètres qui influencent l'activité catalytique [Turco et al, (2004)]. En ce qui suit, un exemple de calcul du débit de chaque réactif est élaboré en considérant $R = 2$ et un débit total de mélange réactionnel gazeux égal à 0,8 mL.h⁻¹.

$$V_{\text{eau}} + V_{\text{MeOH}} = 0,8$$

$$\text{Sachant que : } n_{\text{eau}} = 2 \times n_{\text{MeOH}} \text{ et } V_{\text{MeOH}} = \frac{n_{\text{MeOH}} \times M_{\text{MeOH}}}{d_{\text{MeOH}}} \Rightarrow V_{\text{MeOH}} = \frac{\left(\frac{d_{\text{eau}} \times V_{\text{eau}}}{M_{\text{eau}}} \right) \times M_{\text{MeOH}}}{2 \times d_{\text{MeOH}}}$$

Nous pouvons obtenir la formule suivante :

$$V_{\text{MeOH}} = 1,1243 \times V_{\text{eau}}$$

Ensuite le volume du méthanol est déduit ainsi que le volume d'eau injecté par heure durant la réaction et par conséquent le débit de chaque réactif. Le débit massique (g.h⁻¹) est calculé en multipliant le débit de chaque composé par sa densité : Débit massique (g.h⁻¹) = Débit (mL.h⁻¹) × Densité.

Le débit molaire (nombre de moles) par heure peut s'obtenir en divisant le débit massique du composé par sa masse molaire : Débit molaire (mol.h^{-1}) = Débit (g.h^{-1}) / masse molaire. Les valeurs obtenues suite à ces calculs sont reportées dans le Tableau A-2.

Le volume de chaque gaz en mL.h^{-1} se déduit de l'équation du gaz parfait $P.V = n.R.T$ et il dépend des conditions du test (température, $P = 1 \text{ atm}$ et n). Enfin, la VVH sera égale à : volume de gaz (mL.h^{-1}) / volume du catalyseur utilisé.

Tableau A-2 : Calcul des débits massiques et molaires avec $S/C = 2$, $D = 0,8 \text{ mL.h}^{-1}$ durant le vaporeformage du méthanol

	Débit mL.h^{-1}	Débit massique g.h^{-1}	Débit molaire mol.h^{-1}	M (g.mol^{-1})	Densité
CH₃OH	0,423	0,335	0,0104	32,042	0,791
H₂O	0,376	0,376	0,0209	18,015	1,000
Argon	1500	2,67	0,0669	39,948	$1,78 \times 10^{-3}$

Les calculs de la Vitesse Massique Horaire VMH sont effectués en divisant le débit massique (g.h^{-1}) par la masse du catalyseur utilisé pour chaque test, donc cette VMH dépend de la masse du catalyseur pesée pour chaque test.

A.2.4 Étalonnage de la Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

A.2.4.a Étalonnage des produits H₂, CO₂, CO et CH₄

La détermination de la quantité des différents produits gazeux formés et injectés dans la CPG nécessite leurs étalonnages pour le détecteur à différentes concentrations. Tout d'abord, l'étalonnage des produits gazeux : H₂, CO₂, CO et CH₄ consiste à injecter un mélange de gaz de calibration avec des concentrations connues, pour cela une bouteille renfermant 29% H₂, 46% CO₂, 20% CH₄ et 5% CO est utilisée. Suite à plusieurs injections, les aires des pics obtenus pour chaque gaz servent à tracer sa droite d'étalonnage et à obtenir son coefficient de calibration. En général, les aires de pic sont données par les chromatogrammes, si on divise la valeur de l'aire du pic obtenu pour chaque gaz par le coefficient de calibration de ce gaz, il est possible de calculer le pourcentage molaire correspondant. La Figure A-7 représente les coefficients de calibration de chaque gaz ainsi que les droites d'étalonnage.

D'après la Figure A-7, le % volumique ou la sélectivité non normalisée des gaz étudiés peut être exprimé(e) par les formules suivantes :

$$\%V_{\text{H}_2} = A_{\text{H}_2} / 128038 \quad ; \quad \%V_{\text{CO}_2} = A_{\text{CO}_2} / 9131 \quad ; \quad \%V_{\text{CO}} = A_{\text{CO}} / 11580 \quad \text{et}$$

$$\%V_{\text{CH}_4} = A_{\text{CH}_4} / 36641$$

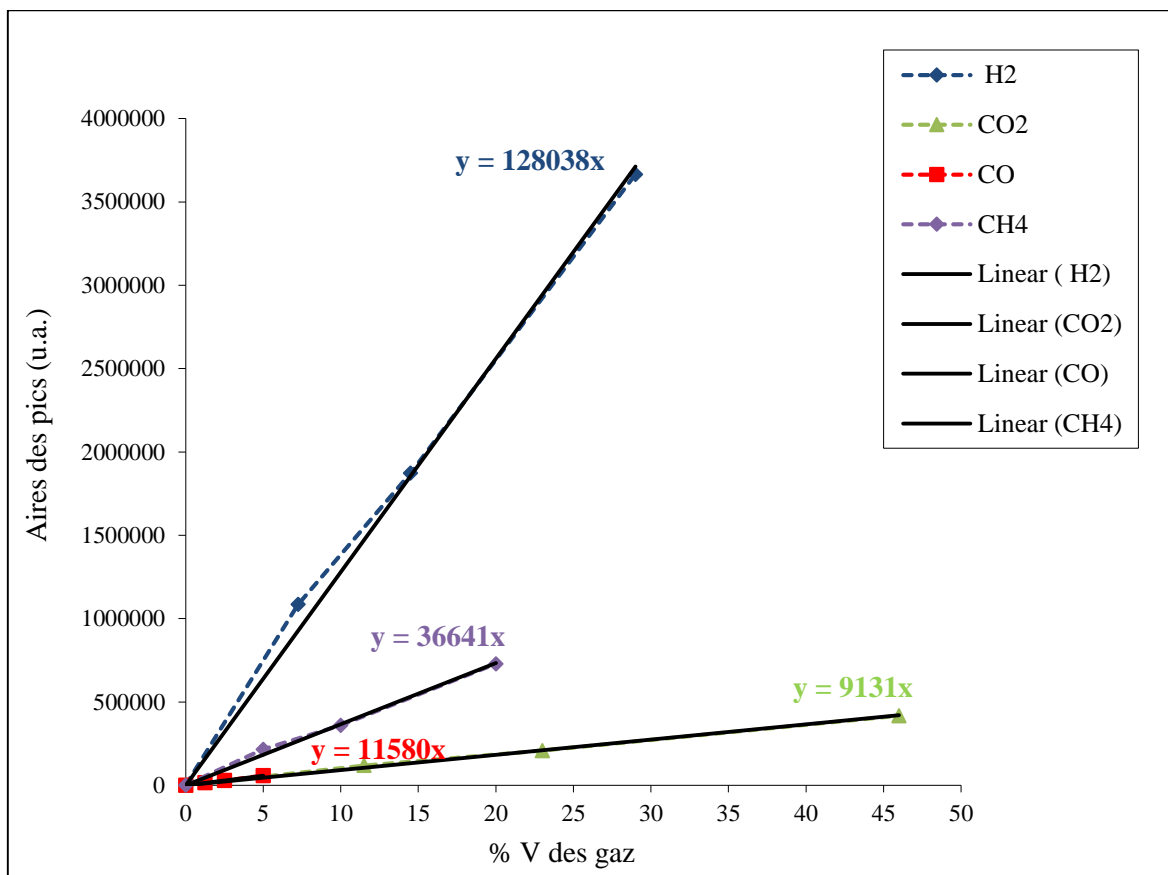


Figure A-7 : Les droites d'étalonnage et les valeurs des coefficients de calibration pour les gaz H₂, CO₂, CO et CH₄

A.2.4.b Étalonage du CH₃OH et des sous-produits HCHO, HCOOH, CH₃CHO

Durant la réaction de vaporeformage du méthanol, différents sous-produits intermédiaires peuvent se former. Parmi ces composés, on peut citer les plus connus et rencontrés sont : HCHO, HCOOH et CH₃CHO. De même, les réactifs du mélange réactionnel (méthanol + eau) peuvent se trouver parmi les produits formés, ceci peut s'expliquer soit par la présence d'une partie non convertie, soit par un ensemble des réactions comme la décomposition du formiate de méthyle qui produit le méthanol et la réaction inverse du gaz à l'eau qui génère de l'eau.

La plupart de ces produits contiennent un seul carbone, ce qui rend leur séparation difficile surtout qu'ils ont des temps de rétention relativement courts et proches. De plus, ils peuvent subir une polymérisation ou une décomposition en CO et CO₂ à température élevée, d'où la nécessité de trouver les bonnes conditions de température pour pouvoir les séparer. Dans ce but, une méthode a été créée sur la CPG qui consiste à chauffer les colonnes jusqu'à 100°C et qui permet d'éluer les composés avec des temps de rétention séparés. Ensuite, le méthanol et les sous-produits gazeux mentionnés ci-dessus ont été évaporés puis injectés avec différentes pressions de vapeur pour pouvoir les identifier par GC-FID. En appliquant la formule de la pression de vapeur spécifique à chaque composé, il est possible de calculer les pourcentages volumiques qui seront tracés en fonction des aires des pics obtenus pour déduire le coefficient de calibration correspondant à ce composé.

A.2.5 Calculs pour le test de vaporeformage du méthanol

A.2.5.a Calcul de la conversion du méthanol

Avant de commencer la réaction catalytique du vaporeformage du méthanol, une série de mesures références (blancs) est effectuée. La charge réactionnelle $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ est directement envoyée vers la CPG, afin de déterminer les quantités initiales du méthanol dans le mélange et de stabiliser le débit. Ensuite, le mélange réactionnel traverse le catalyseur à étudier (prétraité initialement sous argon à 200°C) qui est chauffé progressivement de 200°C jusque 350°C pendant 3h. Le taux de conversion (%) du méthanol est déterminé pour chaque injection, et donc à une température de réaction bien déterminée.

Le taux de conversion (%) est défini à l'aide de la formule suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = \left(\frac{V_{\text{MeOH}}^0 - V_{\text{MeOH}}^T}{V_{\text{MeOH}}^0} \right) \times 100$$

V_{MeOH}^0 représente le pourcentage volumique du méthanol initialement injecté (mesure de référence)

V_{MeOH}^T représente le pourcentage volumique du méthanol à une température T° de la réaction

En effet, les pourcentages volumiques sont choisis car pour une même pression et une même température, ces derniers sont proportionnels à leurs nombres de moles.

A.2.5.b Calcul du bilan carbone

Le bilan de la réaction en produits carbonés est également un paramètre à définir pour valider le système analytique. Un bilan carbone égal à 1 signifie que tous les produits de la réaction ont été détectés et quantifiés correctement, tandis qu'un bilan inférieur à 1 peut résulter d'une adsorption de certains produits formés à la surface du catalyseur. La relation utilisée pour le calcul du bilan carbone est la suivante :

$$\text{Bilan carbone} = \frac{V_y \times 100}{V_{\text{MeOH}}^0}$$

V_y : Somme de pourcentage de volume de tous les produits et les sous-produits formés sauf l'hydrogène et l'eau.

A.2.5.c Calcul de la composition gazeuse

Il est nécessaire de calculer la composition gazeuse de la réaction de vaporeformage du méthanol en certains produits gazeux comme l'H₂, CO et CO₂. Elle est définie selon la relation suivante :

$$\text{Composition gazeuse}_x = \frac{V_x \times 100}{V_z}$$

V_x : Pourcentage de volume de chaque gaz ($x = \text{H}_2, \text{CO}_2, \text{CO}$ ou CH_4) produits au cours de la réaction (ppmV).

V_z : Somme de pourcentage de volume de tous les produits principaux et les sous-produits formés sauf le méthanol et l'eau.

A.2.6 Étude de la réaction chimique

Durant la réaction de vaporeformage du méthanol, le milieu réactionnel est gazeux et la réaction catalytique se produit à la surface du solide. Trois réactions chimiques du cycle catalytique peuvent être distinguées :

1. Chimisorption : il s'agit en fait d'une véritable réaction avec formation de liaisons chimiques entre les réactifs et les sites actifs de la surface du catalyseur.
2. Réaction : transformation des espèces chimisorbées.
3. Désorption des produits et régénération du catalyseur.

Le fait que la réaction de vaporeformage du méthanol se produise à la surface du catalyseur (interface solide-fluide) complique le cycle puisque des étapes de transport de matière interviennent : diffusion des molécules des réactifs vers la surface du solide et des produits de la surface vers la phase fluide. Les transferts de chaleur sont aussi à considérer puisque la réaction chimique se produit ponctuellement : les différences de température au sein du milieu ont des conséquences sur l'activité et surtout la sélectivité des catalyseurs.

Cependant, si on considère l'ensemble du processus entre une molécule en phase gazeuse et un solide poreux, il est possible de distinguer 7 étapes élémentaires :

1. Diffusion externe dans la phase fluide entourant le grain : en régime permanent un gradient de concentration existe au voisinage du grain.
2. Diffusion dans les pores du catalyseur : le transport des molécules doit tenir compte des chocs entre les molécules et avec les parois solides.
3. Adsorption, c'est-à-dire rétention des molécules à la surface : dans le cas de l'acte catalytique, il s'agit de l'établissement des liaisons chimiques.
4. La transformation représente l'acte chimique désiré : la compréhension de cet acte élémentaire nécessite l'identification des intermédiaires. Le cas se complique quand les deux

molécules des réactifs sont adsorbées sur le catalyseur, il faut considérer les différents sites actifs possibles et parfois l'intervention des méthodes de modélisation est indispensable.

5. Désorption des produits des sites actifs.
6. Diffusion dans les pores jusqu'à la frontière du grain.
7. Diffusion externe à travers la couche gazeuse qui entoure le grain.

Si les étapes 3,4 et 5 sont limitantes, le régime cinétique est dit chimique, par contre si ce sont les étapes 1, 2, 6 et 7 qui sont limitantes, le régime est dit diffusionnel.

Bibliographie des annexes

A

Agrell J., Birgersson H., Boutonnet M., Cabrera I.M., Navarro R.M., Fieroo J.L.G, *Journal of Catalysis*, 219 (2003) 389

H

Hibino T., Yamashita Y., Kosuge K., Tsunashima A., *Clays and Clay Minerals*, 43(4) (1995) 427

J

Jiang C. J., Trimm D. L., Wainwright M. S., *Applied Catalysis A*, 93 (1993) 245

L

Lynch J., Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, (2001)

M

Mrad M., Thèse doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale (ULCO), (2011)

S

Sing K. S. W, Everett D. H., Haul R. A. W, Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniewska T., *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985) 603

T

Turco M., Bagnasco G., Costantino U., Marmottini F., Montanari T., Ramis G., Busca G., *Journal of Catalysis*, 228 (2004) 56

V

Vaysse C., Guerlou-Demourgues L., Delmas C., *Inorganic Chemistry*, 41(25) (2002) 6905

Vedrine J. C. and Che M., Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts: From Structure to Surface Reactivity, (2012)

LISTE DES PUBLICATIONS

• PORTANT SUR LES TRAVAUX DE THÈSE :

P1: Steam reforming of methanol over x% Cu/Zn-Al 400 500 based catalysts for production of hydrogen: Preparation by adopting memory effect of hydrotalcite and behavior evaluation

International Journal of Hydrogen Energy 40, 2015, DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.080

D. Hammoud, C. Gennequin, A. Aboukaïs, E. Abi Aad

P2: Production of hydrogen by steam reforming of methanol in the presence of copper/zinc-aluminium based catalysts prepared by adopting memory effect of hydrotalcite

Conference: IREC 2014, Hammamet Tunisie, DOI: 10.1109/IREC.2014.6826959

D. Hammoud, C. Gennequin, A. Aboukaïs, E. Abi Aad

• PORTANT SUR D'AUTRES TRAVAUX :

P3: A comparative study on the effect of Zn addition to Cu/Ce and Cu/Ce–Al catalysts in the steam reforming of methanol

Applied Catalysis A General, 471, 2014, 84, DOI:10.1016/j.apcata.2013.11.025

Mary Mrad, Dima Hammoud, Cédric Gennequin, Antoine Aboukaïs, Edmond Abi-Aad

LISTE DES COMMUNICATIONS

Communications orales :

- Tunisie **IREC** 2014 (fifth International Renewable Energy Congress), 2014
- Mulhouse **IWLM** 2014 (Vth International Workshop on Layer Materials), 2014
- Pologne **AWPAC** 2014 (Symposium on Air and Water Pollution Abatement Catalysis), 2014
- Qatar **NGCS10**, 2013

Communications par affiches :

- **Apcat 6** -Taipei-Taiwan, 2013, 2 posters
- **Réunion GECat** - Cap d'Agde- France, 2013, 1 poster
- **Réunion GECat**– Cluny (Saône et Loire)- France, 2014, 1 poster
- **AWPAC** - Kraków- Pologne, 2014, 1 poster
- **Acin** - Namur- Belgique, 2013, 1 poster
- **JFL2** –Dunkerque- France, 2013, 1 poster
- **Beyrouth Energy Forum** - Dbayyéh- Liban, 2013, 1 poster